

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-333851

(43)公開日 平成7年(1995)12月22日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/039	5 0 1			
7/004	5 0 3			
H 0 1 L 21/027				

H 0 1 L 21/ 30 5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 20 頁)

(21)出願番号 特願平6-148742

(22)出願日 平成6年(1994)6月8日

(71)出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社  
東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 鈴木 正睦  
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

(72)発明者 小林 泰隆  
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

(72)発明者 大田 利幸  
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

(74)代理人 弁理士 福沢 俊明

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 特にPEDに対する安定性に優れるとともに、パターン形状が優れるポジ型またはネガ型の感放射線性樹脂組成物を提供する。

【構成】 ポジ型感放射線性樹脂組成物は、(A)放射線の照射によりスルホ基および／またはカルボキシル基を生成し、塩基性を低下するかもしくは中性となる含窒素塩基性化合物、(B)感放射線性酸形成剤、並びに

(C) (イ)酸解離性基含有樹脂または(ロ)アルカリ可溶性樹脂と該アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性を制御する性質を有する化合物とを含有する。ネガ型感放射線性樹脂組成物は、前記成分(A)および(B)と、

(D)アルカリ可溶性樹脂および(E)酸の存在下で該アルカリ可溶性樹脂を架橋しうる化合物とを含有する。

BEST AVAILABLE COPY

(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 窒素原子を含有する塩基性化合物であって、放射線の照射によりスルホ基および／またはカルボキシル基を生成し、塩基性を低下するかもしくは中性となる化合物、

(B) 放射線の照射により酸を形成する感放射線性酸形成剤、並びに

(C) (イ) 酸解離性基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂、または(ロ) アルカリ可溶性樹脂、および該アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性を制御する性質を有し、酸の存在下で分解されて、該アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性を制御する効果を低下もしくは消失するかあるいは該アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性を促進する作用を発現する化合物

を含有することを特徴とするポジ型感放射線性樹脂組成物。

【請求項2】 (A) 窒素原子を含有する塩基性化合物であって、放射線の照射によりスルホ基および／またはカルボキシル基を生成し、塩基性を低下するかもしくは中性となる化合物、(B) 放射線の照射により酸を形成する感放射線性酸形成剤、(D) アルカリ可溶性樹脂、並びに (E) 酸の存在下で前記アルカリ可溶性樹脂を架橋しうる化合物を含有することを特徴とするネガ型感放射線性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、感放射線性樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、特にエキシマレーザ等の遠紫外線の如き各種放射線を用いる微細加工に有用なレジストとして好適なポジ型またはネガ型の感放射線性樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、リソグラフィにおける加工サイズの微細化が進んでおり、近年では、0.5  $\mu\text{m}$  以下の微細加工を再現性よく行なうことが可能な技術が必要とされている。そのため、微細加工に用いられるレジストにおいても0.5  $\mu\text{m}$  以下のパターンを精度良く形成することが必要であるが、従来の可視光線（波長700～400 nm）または近紫外線（波長400～300 nm）を用いる方法では、0.5  $\mu\text{m}$  以下の微細パターンを高精度に形成することは極めて困難である。そこで、より短波長（波長300 nm以下）の放射線の利用が鋭意検討されている。このような短波長の放射線としては、水銀灯の輝線スペクトル（波長254 nm）、KrFエキシマレーザ（波長248 nm）等に代表される遠紫外線や、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線を挙げる

2

ことができるが、これらのうち特にエキシマレーザを使用するリソグラフィが、その高出力、高効率特性等の理由から、微細加工の“切り札”として注目されている。このため、リソグラフィに用いられるレジストに関しても、エキシマレーザにより、0.5  $\mu\text{m}$  以下の微細パターンを高感度且つ高解像度で再現性よく形成できることが必要とされている。そして、エキシマレーザ等の遠紫外線に適したレジストとして、「化学増幅型レジスト」が提案され、注目を集めている。このレジストは、放射線の照射により酸を形成する感放射線性酸形成剤を使用し、その酸の触媒作用によりレジストの感度を向上させるものであり、例えば特開昭59-45439号公報には、 $\text{t}$ -ブチル基あるいは $\text{t}$ -ブトキシカルボニル基で保護された樹脂と感放射線性酸形成剤との組合せが、また特開昭60-52845号公報には、シリル基で保護された樹脂と感放射線性酸形成剤との組合せが、それぞれ開示されている。またその他にも、アセタール基を含有する樹脂を使用するレジスト（特開平2-25850号公報）等、化学増幅型レジストに関しては多くの報告がなされている。これらの化学増幅型レジストでは、放射線の照射により形成された酸の触媒作用により効果的なものとするため、放射線の照射後に加熱（Post Exposure Bake; 以下、「PEB」という。）することが一般的に行われているが、放射線の照射からPEBまでの時間がある程度長くなると、パターンの線幅が変動したり、パターン形状が歪む等の現象を来し、レジストの安定性等の面から問題があった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 そこで、本発明は、放射線の照射からPEBまでの時間の長短によるパターン線幅の変化、パターン形状の歪み等の問題（Post Exposure Delay; 以下、「PED」という。）を来すことなく、安定性に優れ、またパターン形状に優れるポジ型またはネガ型の感放射線性樹脂組成物を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明によると、前記課題は、第1に、

(A) 窒素原子を含有する塩基性化合物であって、放射線の照射（以下、「露光」という。）によりスルホ基および／またはカルボキシル基を生成し、塩基性を低下するかもしくは中性となる化合物（以下、「含窒素塩基性化合物」という。）、

(B) 露光により酸を形成する感放射線性酸形成剤（以下、「酸形成剤」という。）、並びに

(C) (イ) 酸解離性基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂（以下、「酸解離性基含有樹脂」という。）、または(ロ) アルカリ可溶性樹脂、および該アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解

(3)

3

性を制御する性質を有し、酸の存在下で分解されて、該アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性を制御する効果を低下もしくは消失するかあるいは該アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性を促進する作用を発現する化合物（以下、「溶解制御剤」という。）

を含有することを特徴とするポジ型感放射線性樹脂組成物（以下、「第1発明」という。）によって達成される。

【0005】本発明によると、前記課題は、第2に、

(A) 含窒素塩基性化合物、(B) 酸形成剤、(D) アルカリ可溶性樹脂、並びに (E) 酸の存在下で前記アルカリ可溶性樹脂を架橋しうる化合物（以下、「架橋剤」という。）を含有することを特徴とするネガ型感放射線性樹脂組成物（以下、「第2発明」という。）によって達成される。

【0006】以下、本発明を詳細に説明するが、これにより、本発明の目的、構成および効果が明確となるであろう。

【0007】含窒素塩基性化合物

第1発明および第2発明は、含窒素塩基性化合物を配合する点を特徴とするものであり、それにより、特にPEDに対する安定性に優れたポジ型またはネガ型の感放射線性樹脂組成物を得ることができる。このような含窒素塩基性化合物としては、例えば下記一般式(1)で表されるスルホン酸エステルあるいはカルボン酸エステル、下記一般式(2)で表されるオニウム塩等を挙げることができる。

【0008】

【化1】



【0009】〔一般式(1)において、 $[R_N]$  は少なくとも1個の窒素原子を含有する1価の塩基性化合物残基を示し、 $[A]$  は  $-SO_2-O-$  または  $-CO-O-$  を示し、 $[R]$  は置換もしくは非置換のアルキル基または置換もしくは非置換のアリール基を示す。〕

【0010】

【化2】



【0011】〔一般式(2)において、 $[R_N]$  は少なくとも1個の窒素原子を含有する1価の塩基性化合物残基を示し、 $[A]^{-}$  は  $SO_2O^{-}$  または  $COO^{-}$  を示し、 $[X]^{+}$  はヨードニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、ジアゾニウムカチオン、ピリリウムカチオン、チオピリリウムカチオンまたはアンモニウムカチオンを示す。〕

以下、一般式(1)で表されるスルホン酸エステルあるいはカルボン酸エステル、および一般式(2)で表されるオニウム塩について、具体的に説明する。

【0012】一般式(1)において、 $[R_N]$  としては、

4

例えば置換もしくは非置換のアミノ基を有する脂肪族化合物（以下、「含窒素脂肪族化合物」という。）の残基；環中に少なくとも1個の窒素原子を含有する複素環式化合物（以下、「含窒素複素環式化合物」という。）の残基；置換もしくは非置換のアミノ基、前記含窒素脂肪族化合物の残基または含窒素複素環式化合物の残基のいずれかを1個以上有する芳香族化合物（以下、「含窒素芳香族化合物」という。）の残基等の塩基性化合物残基等を挙げることができる。含窒素脂肪族化合物としては、例えば各アルキル基の炭素数が1~20であるアルキルアミン、ジアルキルアミンあるいはトリアルキルアミン；各シクロアルキル基の炭素数が1~20であるシクロアルキルアミン、ジシクロアルキルアミンあるいはトリシクロアルキルアミン等を挙げることができる。含窒素複素環式化合物としては、例えばエチレンイミン、ピペラジン、トリエチレンジアミン（1, 4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン）、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、チアジアゾール、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、オキサジン、モルフォリン、トリアジン、インドール、オキシインドール、イソインドール、インドリジン、インダゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾフラザン、プリン、キノリン、イソキノリン、シノリン、キナゾリン、キノオキサゾリン、アクリジン、カルバゾール、カルボリン、ベンゾキノリン、アクリドン等や、これらの置換誘導体等を挙げることができる。また、含窒素芳香族化合物における芳香族化合物としては、例えばベンゼン、ナフタレン、アントラセン、アセナフタレン、アセナフテン、フルオレン、アントラキノ、フェナンスレン、クマリン、ベンゾピラン、フェノキサンチンフラバン、ピレン、ベンゾアントラセン、ベンゾクリセン等や、これらの置換誘導体等を挙げることができる。含窒素脂肪族化合物や含窒素芳香族化合物における置換アミノ基としては、例えばアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アラルキルアミノ基、ジアラルキルアミノ基、アリールアミノ基、ジアリールアミノ基、スルホアミノ基等を挙げることができる。前記アルキルアミノ基としては、例えばメチルアミノ基、エチルアミノ基、n-プロピルアミノ基、イソプロピルアミノ基、n-ブチルアミノ基、イソブチルアミノ基、sec-ブチルアミノ基、t-ブチルアミノ基、n-ペンチルアミノ基、n-ヘキシルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基等のアルキル基の炭素数が1~6である基等を挙げることができる。また、前記ジアルキルアミノ基としては、例えばジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ-n-プロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジ-n-ブチルアミノ基、ジイソブチルアミノ基、ジ-sec-ブチルアミノ基、ジ-t-ブチルアミノ基、ジ-n-ペンチルアミノ基、ジ-n-ヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、メチルエチルアミノ基、メチル

(4)

5

-n-プロピルアミノ基、メチルイソプロピルアミノ基、メチル-n-ブチルアミノ基、メチルイソブチルアミノ基、メチル-sec-ブチルアミノ基、メチル-t-ブチルアミノ基、メチル-n-ペンチルアミノ基、メチル-n-ヘキシルアミノ基、メチルシクロヘキシルアミノ基、エチル-n-プロピルアミノ基、エチルイソプロピルアミノ基、エチル-n-ブチルアミノ基、エチルイソブチルアミノ基、エチル-sec-ブチルアミノ基、エチル-t-ブチルアミノ基、エチル-n-ペンチルアミノ基、エチル-n-ヘキシルアミノ基、エチルシクロヘキシルアミノ基等の各アルキル基の炭素数が1~6である基等を挙げることができる。また、前記アラルキルアミノ基としては、例えばベンジルアミノ基、(ジフェニルメチル)アミノ基、(トリフェニルメチル)アミノ基、(メチルフェニルメチル)アミノ基、(ジメチルフェニルメチル)アミノ基、(ナフチルメチル)アミノ基、(フェニルシクロヘキシル)アミノ基等の炭素数1~6のアルキル基を炭素数6~16のアリール基で置換した基等を挙げることができる。また、前記ジアラルキルアミノ基としては、例えばジベンジルアミノ基、ジ(ジフェニルメチル)アミノ基、ジ(トリフェニルメチル)アミノ基、ジ(メチルフェニルメチル)アミノ基、ジ(ジメチルフェニルメチル)アミノ基等の炭素数1~6のアルキル基を炭素数6~16の各アリール基で置換した基等を挙げることができる。また、前記アリールアミノ基としては、例えばフェニルアミノ基、ナフチルアミノ基、アセナフタレニルアミノ基、ピレニルアミノ等のアリール基の炭素数が6~16の基等を挙げることができる。また、前記ジアリールアミノ基としては、例えばジフェニルアミノ基、ジナフチルアミノ基、ジアセナフタレニルアミノ基、ジピレニルアミノ、フェニルナフチルアミノ基等の各アリール基の炭素数が6~16である基等を挙げることができる。また、前記スルホアミノ基としては、例えばベンゼンスルホアミノ基、p-トルエンスルホアミノ基、ナフタレンスルホアミノ基、ピレンスルホアミノ基等を挙げることができる。このような含窒素芳香族化合物の具体例としては、アニリン、N、N-ジメチルアニリン、N-フェニルアニリン、N-フェニル-N-メチルアニリン、1-アミノナフタレン、2-アミノナフタレン、N-フェニルアミノナフタレン、1-アミノアントラセン、1-アミノピレン、7-アミノ-4-メチルクマリン、2-アミノ-3-プロモフルオレン、9-ジメチルアミノフェナンスレン、1-アミノアントラキノン、6-アミノ-5, 6-ベンゾク\*

6

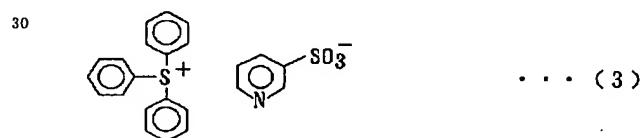
\* マリン、アミノベンゾフェノン、N-トシルアニリン、N、N-ジフェニルスルホアニリン、N-ナフタレンスルホアニリン、N-ベンジルアニリン等を挙げることができる。これらの含窒素芳香族化合物のうち、好ましい化合物は、アニリン、N、N-ジメチルアニリン、N-フェニルアニリン、N-フェニルアミノナフタレン、N-トシルアニリンである。

【0013】次に、一般式(1)において、[R]としては、例えば炭素数1~25のアルキル基、炭素数6~16のアリール基、またはそれらの誘導体等を挙げることができる。[R]のうち、好ましいアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、n-デシル基、n-ドデシル基等を挙げることができる。また好ましいアリール基としては、例えばベンゼン、ナフタレン、アントラセン、アセナフタレン、アセナフテン、フルオレン、アントラキノン、フェナンスレン、クマリン、ベンゾピラン、フェノキサチンフラバン、ピレン、ベンゾアントセン、ベンゾクリセン等に由来する基を挙げることができる。

【0014】さらに、一般式(2)において、[R<sub>N</sub>]としては、例えば一般式(1)における[R<sub>N</sub>]と同様の基を挙げることができる。一般式(2)で表されるオニウム塩の具体例としては、下記式(3)~(32)で表される化合物を挙げることができる。

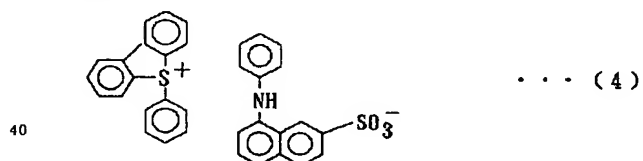
【0015】

【化3】



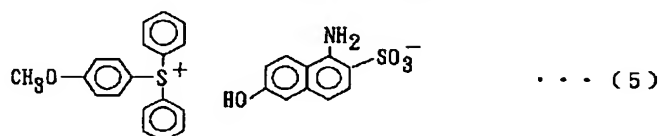
【0016】

【化4】



【0017】

【化5】



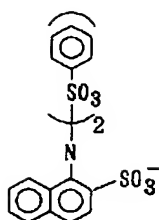
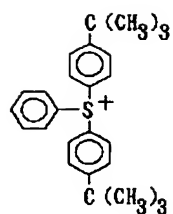
【0018】

50 【化6】

(5)

7

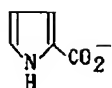
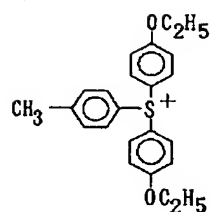
8



... (6)

【0019】

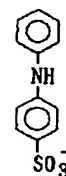
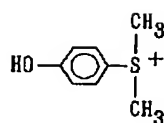
【化7】



... (7)

【0021】

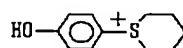
【化9】



... (9)

【0020】

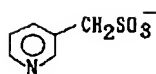
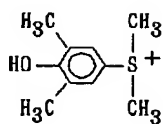
【化8】



... (8)

【0022】

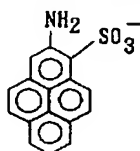
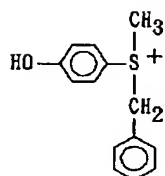
【化10】



... (10)

【0023】

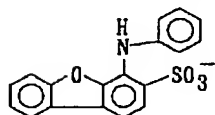
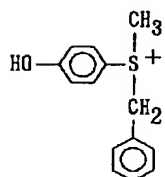
\* \* 【化11】



... (11)

【0024】

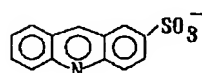
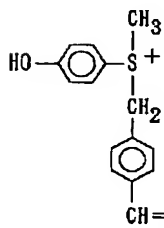
※ ※ 【化12】



... (12)

【0025】

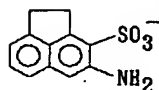
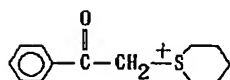
★ ★ 【化13】



... (13)

【0026】

【化14】

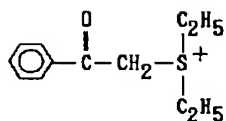


... (14)

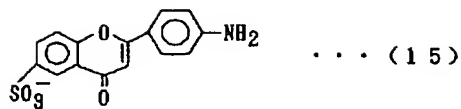
(6)

【0027】

9



\* \* 【化15】

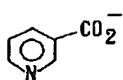
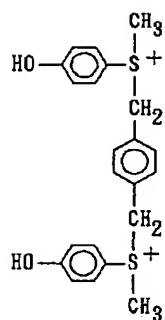


... (15)

10

【0028】

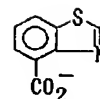
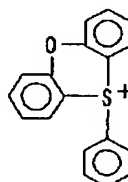
【化16】



... (16)

【0030】

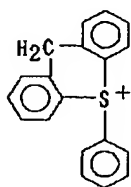
【化18】



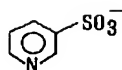
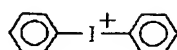
... (18)

【0029】

【化17】



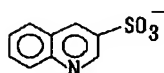
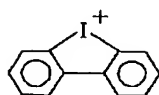
... (17)



... (19)

【0032】

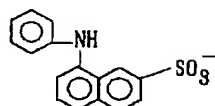
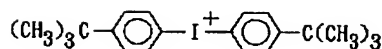
※ ※ 【化20】



... (20)

【0033】

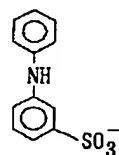
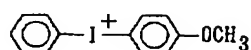
★ ★ 【化21】



... (21)

【0034】

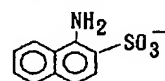
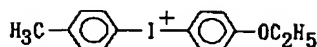
☆ ☆ 【化22】



... (22)

【0035】

◆ ◆ 【化23】



... (23)

【0036】

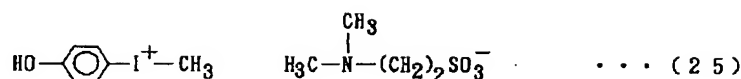
【化24】

(7)

12

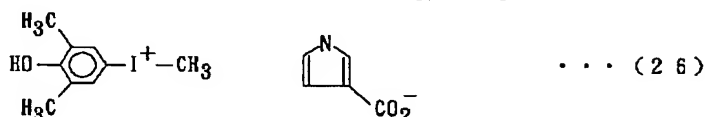


【0037】  
【化25】



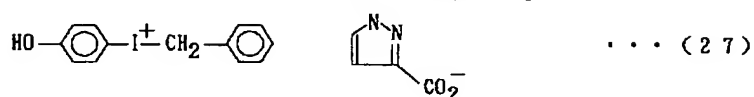
【0038】

\* \* 【化26】



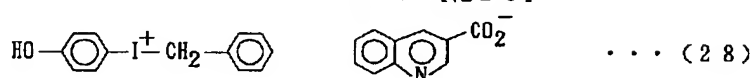
【0039】

※ ※ 【化27】



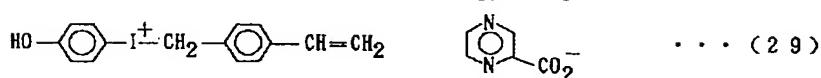
【0040】

★ ★ 【化28】



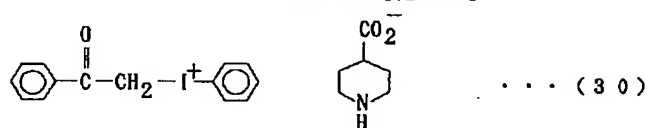
【0041】

☆ ☆ 【化29】



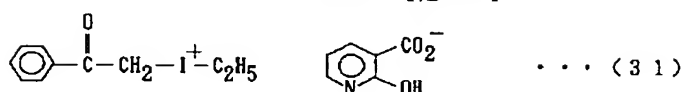
【0042】

◆ ◆ 【化30】



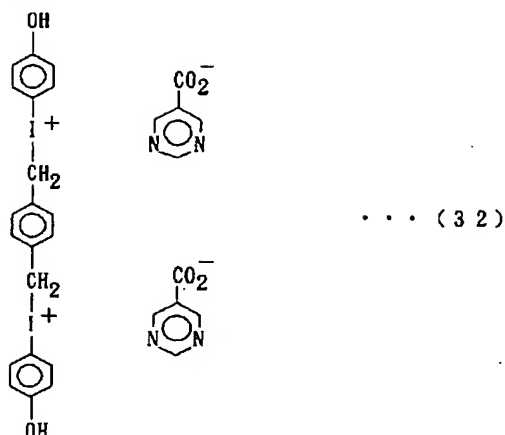
【0043】

\* 30 \* 【化31】



【0044】

【化32】



【0045】前記したような一般式(1)または(2)で表される含窒素塩基性化合物は、前記含窒素脂肪族化

合物、含窒素複素環式化合物、含窒素芳香族化合物等の塩基性化合物中の1個の水素原子を除いた基である

[R<sub>N</sub>] 基を形成しうる原料化合物を使用して、エステル化反応またはイオン交換反応等の常法に従って合成することができる。これらの含窒素塩基性化合物のうち、好ましい化合物は、一般式(2)で表されるオニウム塩である。

40

#### 【0046】酸形成剤

また、第1発明および第2発明において使用される酸形成剤は、露光によって酸を形成する化合物であるが、該酸形成剤には、窒素原子を含有する場合、それ自体塩基性を示す化合物は含まれない。このような酸形成剤としては、例えばオニウム塩、ハロアルキル基含有化合物、キノンジアジド化合物、スルホン化合物、ニトロベンジル化合物、スルホン酸エステル化合物等を挙げることができる。酸形成剤の例としては、以下に示す化合物を挙げることができる。

50

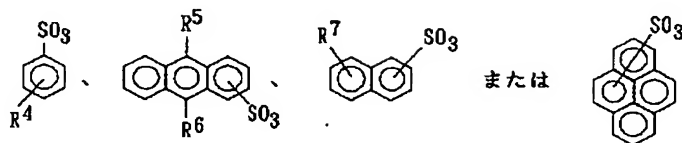
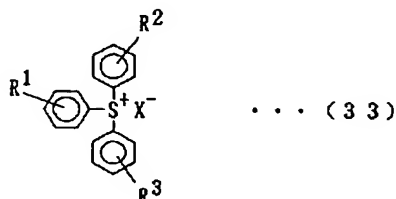
(8)

13

オニウム塩：オニウム塩としては、例えばヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアソニウム塩等を挙げることができる。好ましいオニウム塩は、下記式(33)または(34)で表される化合物である。

【0047】

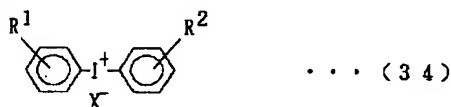
【化33】



【0050】（ここで、R<sup>4</sup>は水素原子、炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のアルコキシル基を示し、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は相互に同一でも異なってもよく、炭素数1～4のアルコキシル基を示し、R<sup>7</sup>は水素原子、炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のアルコキシル基を示す。）を示す。）

【0051】

【化35】

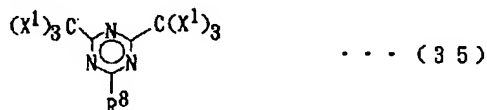


【0052】〔式(34)において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびXは式(33)と同義である。〕

ハロアルキル基含有化合物：ハロアルキル基含有化合物としては、例えばハロアルキル基含有炭化水素系化合物、ハロアルキル基含有複素環式化合物等を挙げることができる。好ましいハロアルキル基含有化合物は、下記式(35)または(36)で表される化合物である。

【0053】

【化36】



【0054】〔式(35)において、各X<sup>1</sup>は相互に同一でも異なってもよく、塩素原子または臭素原子を示し、R<sup>8</sup>はトリクロロメチル基、フェニル基、メトキシフェニル基、ナフチル基またはメトキシナフチル基を示す。〕

【0055】

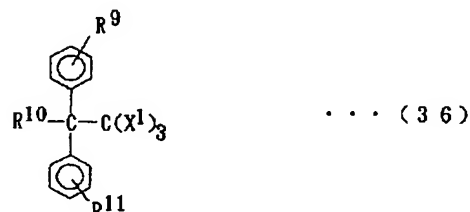
14

【0048】〔式(33)において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のアルコキシル基を示し、XはSbF<sub>6</sub>、AsF<sub>6</sub>、PF<sub>6</sub>、BF<sub>4</sub>、CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>、ClO<sub>4</sub>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、

【0049】

【化34】

【化37】

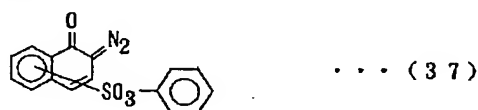


【0056】〔式(36)において、各X<sup>1</sup>は相互に同一でも異なってもよく、塩素原子または臭素原子を示し、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>およびR<sup>11</sup>は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、メチル基、メトキシ基または水酸基を示す。〕

キノンジアジド化合物：キノンジアジド化合物としては、例えばジアソベンゾキノン化合物、ジアソナフトキノン化合物等を挙げることができる。好ましいキノンジアジド化合物は、下記式(37)、(38)、(39)または(40)で表される化合物である。

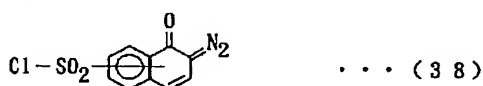
【0057】

【化38】



【0058】

【化39】



【0059】

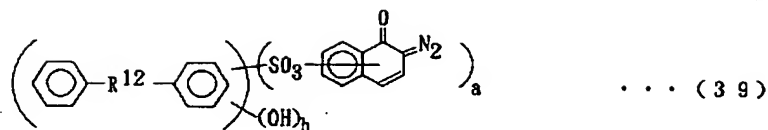
【化40】



(9)

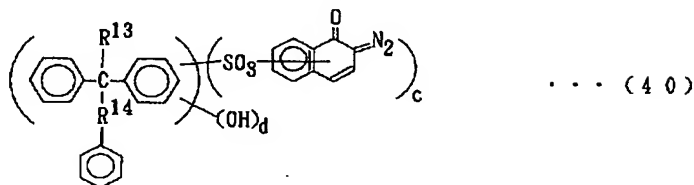
15

16



【0060】〔式(39)において、R<sup>12</sup> は-CH<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-CO-または-SO<sub>2</sub>-基を示し、aは1~6の整数、bは0~5の整数で、a+b=1~6である。〕 \* 【0061】

【化41】



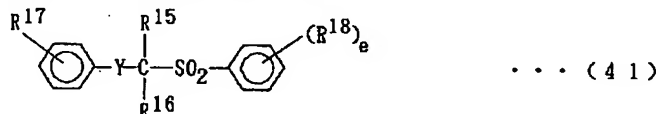
【0062】〔式(40)において、R<sup>13</sup> は水素原子またはメチル基を示し、R<sup>14</sup> は-CH<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-CO-または-SO<sub>2</sub>-を示し、cは1~6の整数、dは0~5の整数で、c+d=1~6である。〕

スルホン化合物：スルホン化合物としては、例えばβ-※

※ケトスルホン化合物、β-スルホンルスルホン化合物等を挙げることができる。好ましいスルホン化合物は下記式(41)で表される化合物である。

【0063】

【化42】

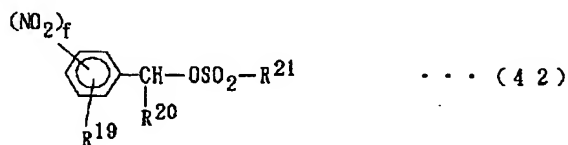


【0064】〔式(41)において、Y は-CO-または-SO<sub>2</sub>-を示し、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup> およびR<sup>18</sup> は相互に同一でも異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数1~4のアルキル基を示し、eは0~3の整数である。〕

ニトロベンジル化合物：ニトロベンジル化合物としては、例えばニトロベンジルスルホネート化合物、ジニトロベンジルスルホネート化合物等を挙げることができる。好ましい化合物は、下記式(42)で示される化合物である。

【0065】

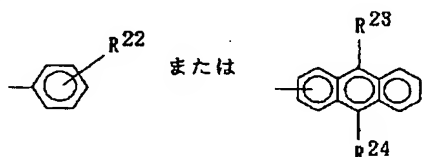
【化43】



【0066】〔式(42)において、R<sup>19</sup> は炭素数1~4のアルキル基を示し、R<sup>20</sup> は水素原子またはメチル基を示し、R<sup>21</sup> は

【0067】

【化44】



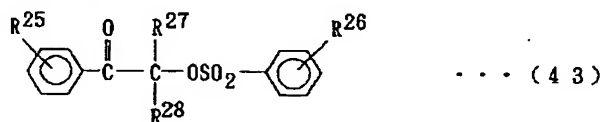
【0068】（ここで、R<sup>22</sup> は水素原子またはメチル基を示し、R<sup>23</sup> およびR<sup>24</sup> は相互に同一でも異なってもよく、炭素数1~4のアルコキシル基を示す。）を示し、fは1~3の整数である。〕

スルホン酸エステル化合物：スルホン酸エステル化合物としては、例えばアルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホン酸エステル、イミドスルホン酸エステル等を挙げることができる。好ましいスルホン酸エステル化合物は、下記式(43)、(44)、(45)

(46)、(47)、(48)または(49)で表される化合物である。

【0069】

【化45】



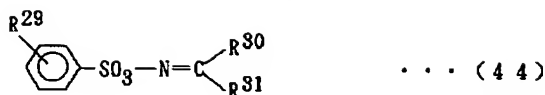
【0070】〔式(43)において、R<sup>25</sup> およびR<sup>26</sup> は相互に同一でも異なってもよく、水素原子または炭素数1~4のアルキル基を示し、R<sup>27</sup> およびR<sup>28</sup> は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1~4のアルキル基または炭素数6~20のアリール基を示す。〕

【0071】

【化46】

(10)

17



【0072】〔式(44)において、R<sup>29</sup> は水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示し、R<sup>30</sup> およびR<sup>31</sup> は相互に同一でも異なってもよく、炭素数1～4のアルキル基もしくは炭素数6～20のアリール基を示すか、または相互に結合して形成した環の構成単位を示す。〕

【0073】

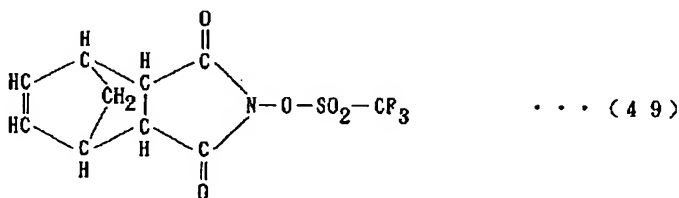
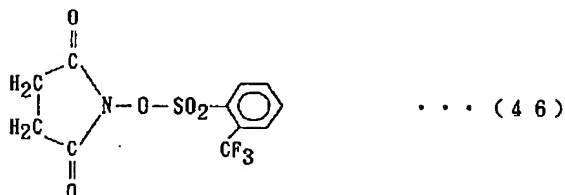
【化47】



【0074】〔式(45)において、Z は水素原子、フッ素原子または塩素原子を示す。〕

【0075】

【化48】



【0079】これらの酸形成剤のうち、好ましい化合物は、第1発明においてはオニウム塩であり、また第2発明においてはハロアルキル基含有化合物である。

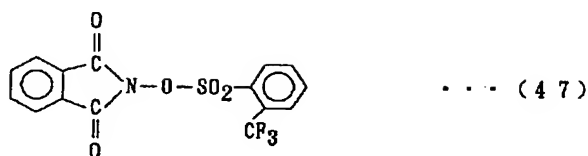
#### 【0080】酸解離性基含有樹脂

次に、第1発明(成分(C)(イ))において使用される酸解離性基含有樹脂は、フェノール性水酸基、カルボキシル基等の1種以上の酸性官能基を含有する樹脂、例えば後述する式(46)～(49)で表される繰返し単位を有するアルカリ可溶性樹脂中の酸性官能基の水素原子を、酸の存在下で解離することができる1種以上の酸解離性基で置換した、それ自体としてはアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂である。ここで言う「アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性」とは、酸解離性基含有樹脂を含有する感光放射線性樹脂組成物を用いて形成されるレジスト膜からレジストパターンを形成する際に採用されるアルカリ現像条件下で、当該レジスト膜の代わりに酸解離性基含有樹脂のみを用いた膜を現像した場合に、当該膜の初期膜厚の50%以上が現像後に残存する性質を意味する。前記酸解離性基としては、例えば置換メチル基、1-置換エチル基、1-分岐アルキル基、シリル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、環式酸解離性基等を挙げることができる。前記置換

18

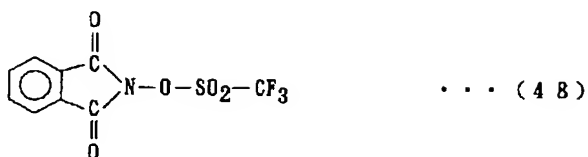
【0076】

【化49】



【0077】

【化50】



【0078】

【化51】

30

40

50

メチル基としては、例えばメトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、エチルチオメチル基、メトキシエトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ベンジルチオメチル基、フェナシル基、プロモフェナシル基、メトキシフェナシル基、メチルチオフェナシル基、 $\alpha$ -メチルフェナシル基、シクロプロピルメチル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基、プロモベンジル基、ニトロベンジル基、メトキシベンジル基、メチルチオベンジル基、エトキシベンジル基、エチルチオベンジル基、ピペロニル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、 $n$ -プロポキシカルボニルメチル基、イソプロポキシカルボニルメチル基、 $n$ -ブトキシカルボニルメチル基、 $t$ -ブトキシカルボニルメチル基等を挙げることができる。前記1-置換エチル基としては、例えば1-メトキシエチル基、1-メチルチオエチル基、1, 1-ジメトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-エチルチオエチル基、1, 1-ジエトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、1-フェニルチオエチル基、1, 1-ジフェノキシエチル基、1-ベンジルオキシエチル基、1-ベンジルチオエチル基、1-シクロプロピルエチル基、1-フェニルエチル基、1, 1-ジフェニルエチル基、

(11)

19

1-メトキシカルボニルエチル基、1-エトキシカルボニルエチル基、1-n-プロポキシカルボニルエチル基、1-イソプロポキシカルボニルエチル基、1-n-ブトキシカルボニルエチル基、1-t-ブトキシカルボニルエチル基等を挙げることができる。前記1-分岐アルキル基としては、例えばイソプロピル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、1,1-ジメチルプロピル基、1-メチルブチル基、1,1-ジメチルブチル基等を挙げることができる。前記シリル基としては、例えばトリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、メチルジエチルシリル基、トリエチルシリル基、イソプロピルジメチルシリル基、メチルジイソプロピルシリル基、トリイソプロピルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、メチルジ-t-ブチルシリル基、トリ-t-ブチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基等を挙げることができる。前記ゲルミル基としては、例えばトリメチルゲルミル基、エチルジメチルゲルミル基、メチルジエチルゲルミル基、トリエチルゲルミル基、イソプロピルジメチルゲルミル基、メチルジイソプロピルゲルミル基、トリイソプロピルゲルミル基、t-ブチルジメチルゲルミル基、メチルジ-t-ブチルゲルミル基、トリ-t-ブチルゲルミル基、フェニルジメチルゲルミル基、メチルジフェニルゲルミル基、トリフェニルゲルミル基等を挙げることができる。前記アルコキシカルボニル基としては、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基等を挙げることができる。前記アシル基としては、例えばアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレリル基、ピバロイル基、イソバレリル基、ラウロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基、ピペロイル基、スベロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピオロイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基、フマロイル基、メサコノイル基、カンホロイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒドロアトロポイル基、アトロポイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基、p-トルエンスルホニル基、メシル基等を挙げることができる。前記環式酸解離性基としては、例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、4-メトキシシクロヘキシル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、3-プロモテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロチオピラニル基、S, S-ジオキシド基等を挙げる

20

ことができる。これらの酸解離性基のうち、t-ブチル基、ベンジル基、t-ブトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニルメチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基およびテトラヒドロチオフラニル基が好ましい。

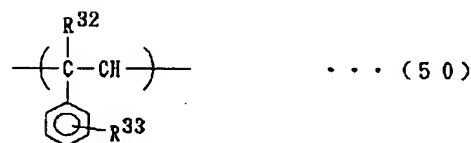
【0081】酸解離性基含有樹脂中における酸解離性基の導入率（酸解離性基含有樹脂中の酸性官能基と酸解離性基との合計数に対する酸解離性基の数の割合）は、酸解離性基やアルカリ可溶性樹脂の種類により一概には規定できないが、好ましくは10～100%、さらに好ましくは15～100%である。また、酸解離性基含有樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算重量分子量（以下、「Mw」という。）は、好ましくは1,000～150,000、さらに好ましくは3,000～100,000である。酸解離性基含有樹脂は、例えば予め製造したアルカリ可溶性樹脂に1種以上の酸解離性基を導入することによって製造することができ、また、1種以上の酸解離性基を有する単体の（共）重合、1種以上の酸解離性基を有する重縮合成分の（共）重縮合等によって製造することができる。酸解離性基含有樹脂は、またアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性を制御する性質を有し、酸の存在下で分解されて、該アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性を制御する効果を低下もしくは消失するか、または該アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性を促進する作用を有するものであり、第1発明の成分（C）（ロ）における溶解制御剤の範疇に入るものである。第1発明において、酸解離性基含有樹脂は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

#### 【0082】アルカリ可溶性樹脂

第1発明（成分（C）（ロ））および第2発明（成分（D））において使用されるアルカリ可溶性樹脂は、アルカリ現像液と親和性を示す官能基、例えばフェノール性水酸基、カルボキシ基等の酸性官能基を1種以上有する、アルカリ現像液に可溶性樹脂である。アルカリ可溶性樹脂としては、例えば下記式（50）～（53）で表される繰返し単位を1種以上有する樹脂を挙げることができる。

【0083】

【化52】



【0084】式（50）において、R<sup>32</sup> は水素原子またはメチル基を示し、R<sup>33</sup> は水酸基、カルボキシ基、-R<sup>34</sup>COOH 基、-OR<sup>34</sup>COOH 基または-OCOR<sup>34</sup>COOH 基（但し、R<sup>34</sup> は -(CH)<sub>g</sub>-を示し、g は1～4の整数である。）を示す。）

(12)

21

【0085】

【化53】



【0086】〔式(51)において、R<sup>32</sup>は水素原子またはメチル基を示す。〕

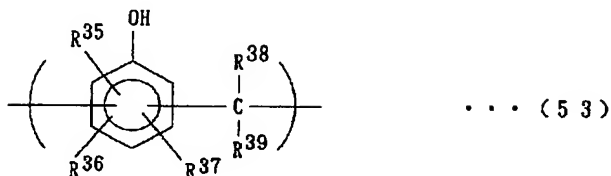
【0087】

【化54】



【0088】

【化55】



【0089】〔式(53)において、R<sup>35</sup>、R<sup>36</sup>、R<sup>37</sup>、R<sup>38</sup>およびR<sup>39</sup>は相互に同一でも異なってもよく、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示す。〕

アルカリ可溶性樹脂は、前記式(50)～(52)で表される繰返し単位を有する場合、これらの繰返し単位のみから構成されていてもよいが、生成した樹脂がアルカリ現像液に可溶である限りでは、他の繰返し単位をさらに有することもできる。このような他の繰返し単位としては、例えばスチレン、α-メチルスチレン、無水マレイン酸、(メタ)アクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル、メサコンニトリル、シトラコンニトリル、イタコンニトリル、(メタ)アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド、ビニルアニリン、ビニルピリジン、ビニル-ε-カプロラクタム、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール等の重合性二重結合を有する単量体の重合性二重結合部分が開裂した単位を挙げることができる。式(50)～(52)で表される繰返し単位を有するアルカリ可溶性樹脂は、例えば各式で表される繰返し単位に対応する単量体の1種以上を、場合により前記他の繰返し単位に対応する単量体とともに、(共)重合することにより製造することができる。これらの(共)重合は、単量体、反応媒質の種類等に応じて、ラジカル重合開始剤、アニオン重合触媒、配位アニオン重合触媒、カチオン重合触媒等の重合開始剤あるいは重合触媒を適宜に選定し、塊状重合、溶液重合、沈澱重合、乳化

22

重合、懸濁重合、塊状-懸濁重合等の適宜の重合方法により実施することができる。また、前記式(53)で表される繰返し単位を有するアルカリ可溶性樹脂は、該繰返し単位のみから構成されることもできるが、生成した樹脂がアルカリ現像液に可溶である限りでは、他の繰返し単位をさらに有することもできる。このようなアルカリ可溶性樹脂は、式(53)で表される繰返し単位に対応する1種以上のフェノール類と、1種以上のアルデヒド類とを、場合により他の繰返し単位を形成しうる重縮合成分とともに、酸性触媒の存在下、水媒質中または水と親水性溶媒との混合媒質中で(共)重縮合することによって製造することができる。ここで、前記フェノール類としては、例えばo-クレゾール、p-クレゾール、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール、2,3,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール等を、また前記アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、トリオキサン、パラホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド等を、それぞれ挙げるることができる。アルカリ可溶性樹脂中の式(50)～(53)で表される繰返し単位の含有率は、場合により含有される前記他の繰返し単位の種類により一概に規定できないが、好ましくは10～100モル%、さらに好ましくは20～100モル%である。アルカリ可溶性樹脂のMwは、感放射線性樹脂組成物の所望の特性に応じて変わるが、好ましくは1,000～150,000、さらに好ましくは3,000～100,000である。アルカリ可溶性樹脂は、式(50)、(53)等で表されるような炭素-炭素不飽和結合を含有する繰返し単位を有する場合、水素添加物として用いることもできる。この場合の水素添加率は、式(50)、(53)等で表される繰返し単位中に含まれる炭素-炭素不飽和結合の、通常、70%以下、好ましくは50%以下、さらに好ましくは40%以下である。水素添加率が70%を超えると、アルカリ可溶性樹脂のアルカリ現像液による現像特性が低下するおそれがある。第1発明および第2発明において、アルカリ可溶性樹脂は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

#### 【0090】溶解制御剤

次に、第1発明の成分(C)(ロ)において使用される、溶解制御剤としては、例えばフェノール性水酸基、カルボキシル基等の酸性官能基に酸の存在下で解離する1種以上の置換基(以下、「酸解離性置換基」という。)を導入した化合物を挙げることができる。このような酸解離性置換基としては、例えば前記酸解離性基含有樹脂の項で述べた置換メチル基、1-置換エチル基、シリル基、1-分岐アルキル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、環式酸解離性基等の酸解離

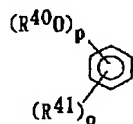
(13)

23

性基と同様のものを挙げることができる。溶解制御剤は、低分子化合物でも高分子化合物でもよいが、低分子化合物の具体例としては、下記式(54)～(59)で表される化合物を挙げることができる。

【0091】

【化56】

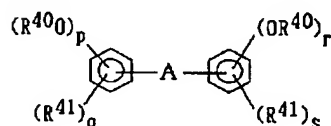


... (54)

【0092】〔式(54)において、R<sup>40</sup>は置換メチル基、1-置換エチル基、1-分岐アルキル基、シリル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシル基または環式酸解離性基を示し、複数存在するR<sup>40</sup>は相互に同一でも異なってもよく、R<sup>41</sup>は炭素数1～4のアルキル基、フェニル基またはナフチル基を示し、複数存在するR<sup>41</sup>は相互に同一でも異なってもよく、pは1以上の整数、qは0以上の整数で、p+q≤6である。〕

【0093】

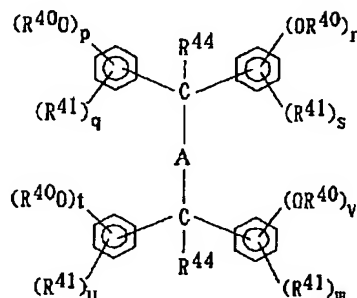
【化57】



... (55)

【0094】〔式(55)において、R<sup>40</sup>およびR<sup>41</sup>は式(54)と同義であり、Aは単結合、-S-、-O-、-C(=O)-、-COO-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-C(R<sup>42</sup>)(R<sup>43</sup>)-または

【0095】



... (57)

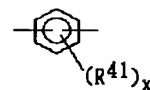
【0100】〔式(57)において、R<sup>40</sup>およびR<sup>41</sup>は式(54)と同義であり、Aは式(55)と同義であり、R<sup>44</sup>は式(56)と同義であり、複数存在するR<sup>44</sup>は相互に同一でも異なってもよく、p、q、r、s、t、u、vおよびwはそれぞれ0以上の整数で、p+q≤5、r+s≤5、t+u≤5、v+w≤5、p+r+t+v≥1である。〕

【0101】

【化61】

24

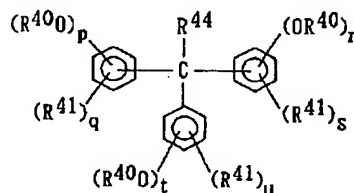
\* 【化58】



【0096】(但し、R<sup>41</sup>は上記に同じであり、xは0～4の整数である。)を示し、R<sup>42</sup>およびR<sup>43</sup>は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～11のアシル基、フェニル基またはナフチル基を示し、p、q、rおよびsはそれぞれ0以上の整数で、p+q≤5、r+s≤5、p+r≥1である。〕

【0097】

【化59】

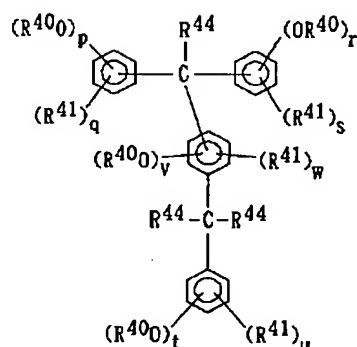


... (56)

【0098】〔式(56)において、R<sup>40</sup>およびR<sup>41</sup>は式(54)と同義であり、R<sup>44</sup>は水素原子、炭素数1～4のアルキル基またはフェニル基を示し、p、q、r、s、tおよびuはそれぞれ0以上の整数で、p+q≤5、r+s≤5、t+u≤5、p+r+t≥1である。〕

【0099】

【化60】



... (58)

【0102】〔式(58)において、R<sup>40</sup>およびR<sup>41</sup>は式(54)と同義であり、R<sup>44</sup>は式(56)と同義であ

(14)

25

り、複数存在する $R^{44}$ は相互に同一でも異なってもよく、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、 $s$ 、 $t$ 、 $u$ 、 $v$ および $w$ はそれぞれ0以上の整数で、 $p+q \leq 5$ 、 $r+s \leq 5$ 、 $t+u \leq 5$ 、 $v+w \leq 4$ 、 $p+r+t+v \geq 1$ である。)

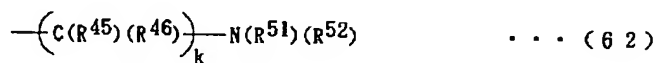
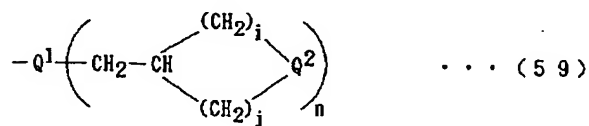
また、高分子の溶解制御剤としては、前述した酸解離性基含有樹脂を使用することができる。第1発明のポジ型感放射線性樹脂組成物において、溶解制御剤は、低分子化合物、高分子化合物(即ち、酸解離性基含有樹脂)それぞれについて、単独でまたは2種以上を混合して使用することができ、また、低分子化合物と高分子化合物と

### 【0103】架橋剤

第2発明において使用される(E)架橋剤は、酸、例えば露光により生じた酸の存在下で、アルカリ可溶性樹脂を架橋しうる化合物である。このような架橋剤としては、例えばアルカリ可溶性樹脂との架橋反応性を有する1種以上の置換基(以下、「架橋性置換基」という。)を有する化合物を挙げることができる。前記架橋性置換基としては、例えば下記式(59)~(63)で表される基を挙げることができる。

【0104】

【化62】

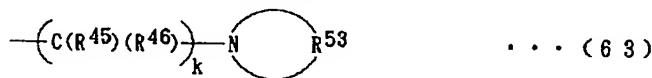


【0111】【式(62)において、 $R^{45}$ および $R^{46}$ は式(60)と同義であり、 $R^{51}$ および $R^{52}$ は相互に同一でも異なってもよく、炭素数1~5のアルキロール基を\*

\*示し、 $k$ は1以上の整数である。]

【0112】

【化66】



【0113】【式(63)において、 $R^{45}$ および $R^{46}$ は式(60)と同義であり、 $R^{53}$ は酸素原子、硫黄原子または窒素原子のいずれかのヘテロ原子を有し、3~8員環を形成する2価の有機基を示し、 $k$ は1以上の整数である。)

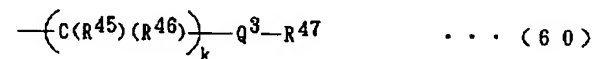
このような架橋性置換基の具体例としては、グリシジルエーテル基、グリシジレステル基、グリシジリアルミノ基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ジメチリアルミノメチル基、ジエチリアルミノメチル基、ジメチロールアミノメチル基、ジエチロールアミノメチル基、ホルホルノメチル基、アセトキシメチル基、ベンゾイロキシメチル基、ホルミル基、アセチル基、ビニル基、イソプロペニル基等を挙げることができる。架橋性置換基を有する化合物としては、例えばビスフェノールA系エポキシ化合物、ビスフェノールF系エポキシ化合物、ビスフェノールS系エポキシ化合物、

26

【0105】【式(59)において、 $n$ は1または2であり、 $Q^1$ は、 $n=1$ のとき、単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ もしくは $-NH-$ を示すか、または $n=2$ のとき、3価の窒素原子を示し、 $Q^2$ は $-O-$ または $-S-$ を示し、 $i$ は0~3の整数、 $j$ は1~3の整数で、 $i+j=1~4$ である。]

【0106】

【化63】



【0107】【式(60)において、 $Q^3$ は $-O-$ 、 $-COO-$ または $-CO-$ を示し、 $R^{45}$ および $R^{46}$ は相互に同一でも異なってもよく、水素原子または炭素数1~4のアルキル基を示し、 $R^{47}$ は炭素数1~5のアルキル基、炭素数6~12のアリール基または炭素数7~14のアラルキル基を示し、 $k$ は1以上の整数である。]

【0108】

【化64】



【0109】【式(61)において、 $R^{48}$ 、 $R^{49}$ および $R^{50}$ は相互に同一でも異なってもよく、水素原子または炭素数1~4のアルキル基を示す。]

【0110】

【化65】

ノボラック樹脂系エポキシ化合物、レゾール樹脂系エポキシ化合物、ポリ(ヒドロキシスチレン)系エポキシ化合物、メチロール基含有メラミン化合物、メチロール基含有ベンゾグアナミン化合物、メチロール基含有尿素化合物、メチロール基含有フェノール化合物、アルコキシアルキル基含有メラミン化合物、アルコキシアルキル基含有ベンゾグアナミン化合物、アルコキシアルキル基含有尿素化合物、アルコキシアルキル基含有フェノール化合物、カルボキシメチル基含有メラミン樹脂、カルボキシメチル基含有ベンゾグアナミン樹脂、カルボキシメチル基含有尿素樹脂、カルボキシメチル基含有フェノール樹脂、カルボキシメチル基含有メラミン化合物、カルボキシメチル基含有ベンゾグアナミン化合物、カルボキシメチル基含有尿素化合物、カルボキシメチル基含有フェノール化合物等を挙げることができる。これらの架橋性置換基を有する化合物のうち、メチロール基含有フェノ

(15)

27

ール化合物、メトキシメチル基含有メラミン化合物、メトキシメチル基含有フェノール化合物およびアセトキシメチル基含有フェノール化合物が好ましく、さらに好ましくはメトキシメチル基含有メラミン化合物、具体的にはヘキサメトキシメチルメラミン等である。メトキシメチル基含有メラミン化合物は、CYMEL 300、CYMEL 301、CYMEL 303、CYMEL 305

(三井サイアナミッド製)等の商品名で市販されている。架橋剤としては、さらに、アルカリ可溶性樹脂中の酸性官能基に前記架橋性置換基を導入し、架橋剤としての性質を付与した化合物も好適に使用することができる。その場合の架橋性官能基の導入率は、架橋性官能基やアルカリ可溶性樹脂の種類により一概には規定できないが、アルカリ可溶性樹脂中の全酸性官能基に対して、通常、5～60モル%、好ましくは10～50モル%、さらに好ましくは15～40モル%である。架橋性官能基の導入率が5モル%未満では、残膜率の低下、パターンの蛇行や膨潤等を来しやすくなる傾向があり、また60モル%を超えると、現像性が悪化する傾向がある。第2発明において、架橋剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0114】第1発明のポジ型感放射線性樹脂組成物および第2発明のネガ型感放射線性樹脂組成物を構成する各成分の配合割合は、レジストの所望の特性に応じて変わるが、好ましい配合割合は、以下のとおりである。まず、第1発明のポジ型感放射線性樹脂組成物において、含窒素塩基性化合物の配合量は、酸解離性基含有樹脂またはアルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常、0.001～50重量部、好ましくは0.01～20重量部、特に好ましくは0.1～15重量部である。含窒素塩基性化合物の配合量が0.001重量部未満では、露光からPEBまでの時間が変化したときの線幅の変動抑制効果やパターン形状の歪み抑制効果が低下する傾向があり、また50重量部を超えると、レジストの塗布性やパターン形状の劣化を来しやすくなる傾向がある。また、酸形成剤の配合量は、酸解離性基含有樹脂またはアルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常、0.1～70重量部、好ましくは0.5～50重量部、特に好ましくは0.5～20重量部である。酸形成剤の配合量が0.1重量部未満では、露光によって形成される酸の量が少なくなり、酸触媒による化学変化を有効に生起させ難くなる傾向があり、また70重量部を超えると、現像時にスカムが生じやすくなる傾向がある。さらに、溶解制御剤の配合量は、アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常、5～150重量部、好ましくは5～100重量部、特に好ましくは5～50重量部である。溶解制御剤の配合量が5重量部未満では、残膜率の低下、パターンの膨潤等を来しやすくなる傾向があり、また150重量部を超えると、膜面荒れや膜強度の低下を来しやすくなる傾向がある。第1発明における各成分の配合割合

28

をより具体的に示すと、好ましくは、〔1-1〕含窒素塩基性化合物0.001～50重量部、酸形成剤0.1～70重量部、および酸解離性基含有樹脂100重量部、または〔1-2〕含窒素塩基性化合物0.001～50重量部、酸形成剤0.1～70重量部、アルカリ可溶性樹脂100重量部および溶解制御剤5～150重量部であり、さらに好ましくは、〔1-3〕含窒素塩基性化合物0.01～20重量部、酸形成剤0.5～50重量部、および酸解離性基含有樹脂100重量部、または〔1-4〕含窒素塩基性化合物0.01～20重量部、酸形成剤0.5～50重量部、アルカリ可溶性樹脂100重量部および溶解制御剤5～100重量部であり、特に好ましくは、〔1-5〕含窒素塩基性化合物0.1～15重量部、酸形成剤0.5～20重量部、および酸解離性基含有樹脂100重量部、または〔1-6〕含窒素塩基性化合物0.1～15重量部、酸形成剤0.5～20重量部、アルカリ可溶性樹脂100重量部および溶解制御剤5～50重量部である。

【0115】次に、第2発明のネガ型感放射線性樹脂組成物において、含窒素塩基性化合物の配合量は、アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常、0.001～50重量部、好ましくは0.01～20重量部、特に好ましくは0.1～15重量部である。含窒素塩基性化合物の配合量が0.001重量部未満では、露光からPEBまでの時間が変化したときの線幅の変動抑制効果やパターン形状の歪み抑制効果が低下する傾向があり、また50重量部を超えると、レジストの塗布性やパターン形状の劣化を来しやすくなる傾向がある。また、酸形成剤の配合量は、アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常、0.1～70重量部、好ましくは0.5～50重量部、特に好ましくは0.5～20重量部である。酸形成剤の配合量が0.1重量部未満では、露光によって形成される酸の量が少なくなり、酸触媒による化学変化を有効に生起させ難くなる傾向があり、また70重量部を超えると、現像時にスカムが生じやすくなる傾向がある。さらに、架橋剤の配合量は、アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常、5～95重量部、好ましくは15～85重量部、特に好ましくは20～75重量部である。架橋剤の配合量が5重量部未満では、残膜率の低下、パターンの蛇行や膨潤等を来しやすくなる傾向があり、また95重量部を超えると、現像性が低下する傾向がある。第2発明における各成分の配合割合をより具体的に示すと、好ましくは、〔2-1〕含窒素塩基性化合物0.001～50重量部、酸形成剤0.1～70重量部、アルカリ可溶性樹脂100重量部および架橋剤5～95重量部であり、さらに好ましくは、〔2-2〕含窒素塩基性化合物0.01～20重量部、酸形成剤0.5～50重量部、アルカリ可溶性樹脂100重量部および架橋剤15～85重量部であり、特に好ましくは、〔2-3〕含窒素塩基性化合物0.1～15重量部、酸形成



(16)

29

剤0.5～20重量部、アルカリ可溶性樹脂100重量部および架橋剤20～75重量部である。

【0116】第1発明のポジ型感放射線性樹脂組成物および第2発明のネガ型感放射線性樹脂組成物には、必要に応じて、酸拡散制御剤、界面活性剤、増感剤等の各種添加剤を配合することができる。前記酸拡散制御剤は、露光によって酸形成剤から形成された酸のレジスト被膜中での拡散現象を制御し、未露光領域での好ましくない化学反応を抑制する目的で、樹脂組成物に配合される成分である。かかる酸拡散制御剤を使用することにより、形成されるパターンの形状、特にパターン上層部における底発生、マスク寸法に対する寸法忠実度等をさらに改良することができる。酸拡散制御剤としては、例えば本発明の含窒素塩基性化合物以外の、露光後あるいは加熱後も塩基性を保持しうる窒素化合物を好適に使用することができる。このような窒素化合物の具体例としては、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、1-ナフチルアミン、2-ナフチルアミン、ジフェニルアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ピロリドン、ピペリジン、イミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、チアベンダゾール、ピリジン、2-メチルピリジン、4-エチルピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、ニコチン酸アミド、ジベンゾイルチアミン、四酪酸リポフラミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,4-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1,3-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ{[6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)イミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル][(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジイル)イミノ]ヘキサメチレン[(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジイル)イミノ]}、2-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロン酸ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジイル)等を挙げることができる。これらの

30

酸拡散制御剤のうち、特に4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、ニコチン酸アミド等が好ましい。前記酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。酸拡散制御剤の配合量は、その種類、含窒素塩基性化合物および/または酸形成剤との組合せ等に応じて変わるが、樹脂組成物中の全樹脂成分100重量部当たり、通常、10重量部以下、好ましくは5重量部以下である。酸拡散制御剤の配合量が10重量部を超えると、感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。前記界面活性剤は、感放射線性樹脂組成物の塗布性、ストリーション、現像性等を改良する作用を示す。このような界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系あるいは両性のいずれでも使用することができるが、好ましい界面活性剤はノニオン系界面活性剤である。ノニオン系界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレン高級アルキルエーテル類、ポリオキシエチレン高級アルキルフェニルエーテル類、ポリエチレングリコールの高級脂肪酸ジエステル類等のほか、以下商品名で、KP(信越化学工業製)、ポリフロー(共栄社油脂化学工業製)、エフトップ(トーケムプロダクツ製)、メガファック(大日本インキ化学工業製)、フロラード(住友スリーエム製)、アサヒガード、サーフロン(旭硝子製)等の各シリーズを挙げることができる。これらの界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。界面活性剤の配合量は、樹脂組成物中の全樹脂成分100重量部当たり、界面活性剤の有効成分として、通常、2重量部以下である。前記増感剤は、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを含窒素塩基性化合物および/または酸形成剤に伝達し、それにより酸の生成量を増加する作用を示すもので、感放射線性樹脂組成物のみかけの感度を向上させる効果を有する。使用される増感剤の好ましい例を挙げると、アセトン、ベンゼン、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ナフタレン類、ピアセチル、エオシン、ローズベンガル、ピレン類、アントラセン類、フェノチアジン類等がある。これらの増感剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。増感剤の配合量は、樹脂組成物中の全樹脂成分100重量部当たり、通常50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。また、染料あるいは顔料を配合することにより、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和でき、また接着助剤を配合することにより、基板との接着性を改善することができる。さらに、他の添加剤としては、ハレーション防止剤、保存安定剤、消泡剤、形状改良剤等、具体的には4-ヒドロキシ-4'-メチルカルコン等を挙げることができる。

【0117】第1発明のポジ型感放射線性樹脂組成物および第2発明のネガ型感放射線性樹脂組成物は、その使用に際して、固形分濃度が例えば5～50重量%となるように溶剤に溶解したのち、例えば孔径0.2μm程度



(17)

31

のフィルターで濾過することによって、組成物溶液として調製される。前記溶剤としては、例えばエーテル類、エステル類、エーテルエステル類、ケトン類、ケトンエステル類、アミド類、アミドエステル類、ラクタム類、ラクトン類、(ハロゲン化)炭化水素類等を挙げることができ、より具体的には、例えばエチレングリコールモノアルキルエーテル類、ジエチレングリコールジアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールジアルキルエーテル類、酢酸エステル類、ヒドロキシ酢酸エステル類、乳酸エステル類、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、アルコキシ酢酸エステル類、(非)環式ケトン類、アセト酢酸エステル類、ピルビン酸エステル類、プロピオン酸エステル類、N、N-ジアルキルホルムアミド類、N、N-ジアルキルアセトアミド類、N-アルキルピロリドン類、γ-ラクトン類、(ハロゲン化)脂肪族炭化水素類、(ハロゲン化)芳香族炭化水素類等を挙げることができる。前記溶剤の具体例としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、イソプロベニルアセテート、イソプロベニルプロピオネート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、N-メチルピロリドン、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド等が挙げられる。これらの溶剤のうち、乳酸エステル類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピオン酸エステル類等が好ましい。前記溶剤は、単独または2種以上を混合して使用される。さらに前記溶剤には、必要に応じて、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシ

32

ルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カブロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテート等の高沸点溶剤を1種以上添加することもできる。

【0118】第1発明のポジ型感放射線性樹脂組成物および第2発明のネガ型感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、前述のようにして調製された組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の手段によって、例えばシリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布することにより、レジスト膜を形成し、所定のマスクパターンを介して該レジスト膜に露光する。その際に使用することができる放射線は、水銀灯の輝線スペクトル(波長254nm)、KrFエキシマレーザー(波長248nm)、ArFエキシマレーザー(波長193nm)等の遠紫外線が好ましいが、含窒素塩基性化合物および/または酸形成剤の種類により、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線等を使用することもできる。また、放射線量等の露光条件は、樹脂組成物の配合組成、添加剤の種類等に応じて、適宜選定される。露光後、レジストのみかけの感度を向上させるために、PEBを行うことが好ましい。その加熱条件は、第1発明のポジ型感放射線性樹脂組成物および第2発明のネガ型感放射線性樹脂組成物の配合組成、添加剤の種類等により変わるが、通常、30~200℃、好ましくは50~150℃である。その後、アルカリ現像液で現像することにより、所定のレジストパターンを形成させる。アルカリ現像液としては、例えばアルカリ金属水酸化物、アンモニア水、アルキルアミン類、アルカノールアミン類、複素環式アミン類、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類、コリン、1,8-ジアザビシクロ-[5,4,0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ-[4,3,0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物を、通常、1~10重量%、好ましくは2~5重量%の濃度となるように溶解したアルカリ性水溶液が使用される。特に好ましいアルカリ現像液は、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類の水溶液である。前記アルカリ性化合物は、単独または2種以上を混合して使用することができる。また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えばメタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤や界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、このようにアルカリ性水溶液からなる現像液を使用する場合には、一般に、現像後、水洗する。

【0119】

【実施例】以下実施例および比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超え

(18)

33

ない限り、これらの実施例に何ら制約されるものではない。実施例および比較例におけるMwの測定、レジストパターンの形成およびレジストの評価は、以下の方法により実施した。

#### Mwの測定

東ソー（株）製GPCカラム（G2000H<sub>XL</sub>：2本、G3000H<sub>XL</sub>：1本、G4000H<sub>XL</sub>：1本）を用い、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40°Cの分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマト

#### レジストパターンの形成

各組成物溶液を直径6インチのシリコンウエハー上に回転塗布したのち、100°Cで2分間予備焼成を行って、膜厚1μmのレジスト膜を形成した。このレジスト膜に、アドモンサイエンス社製KrFエキシマレーザー照射装置（商品名MBK-400TL-N）を用い、マスクパターンを介し、露光量を変えて、波長248μmのエキシマレーザーを露光した。露光後直ちに、110°Cで2分間PEBを行ったのち、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を現像液として用い、23°Cで60秒間現像し、次いで、水で30秒間洗浄し、乾燥して、レジストパターンを形成した。

#### PEBに対する安定性

前記レジストパターンの形成方法に従って、0.5μmのライン・アンド・スペースパターンを1対1の線幅に形成する最適露光量で露光したのち、レジスト膜をクリーンルーム内に2時間放置し、次いで、前記レジストパターンの形成方法に従って、露光後焼成、現像、洗浄、乾燥を行って、レジストパターンを形成した。このとき、レジストパターンの実寸法の設計寸法からのずれの程度（％）を、下記計算式で算出し、その値が小さいほどPEBに対する安定性が良好であるとした。

（設計寸法－実寸法）×100／設計寸法

#### パターン形状およびパターン上層部の形状

各樹脂組成物を用い、下記実施例に記載する方法により形成したレジストパターンを、走査型電子顕微鏡で観察した。パターン形状については、図1に示す断面形状に基づいて評価し、（イ）の場合をパターン形状が良好とし、（ロ）の場合をパターン形状が不良とした。また、パターン上層部の形状については、パターン上層部における底状の形状不良部の発生の程度および有無に基づいて評価した。

#### 【0120】含窒素塩基性化合物の合成

##### 合成例1

ジフェニルヨードニウムクロライド2gを水400gに溶解した水溶液に、攪拌下で、3-ピリジンスルホン酸1gを水50gに溶解した水溶液を添加した。次いで3時間攪拌したのち、ろ過して、定量的にジフェニルヨードニウム 3-ピリジンスルホネートを得た。この化合

34

物を、含窒素塩基性化合物（A）とする。

##### 合成例2

ベンジル-4-ヒドロキシフェニル-メチルスルホニウムクロライド25gを水700gに溶解した水溶液に、攪拌下で、p-ジフェニルアミノスルホン酸ナトリウム25.5gを水200gに溶解した水溶液を添加した。次いで24時間放冷したのち、析出した沈澱をろ過し、水400gで3回洗浄した。その後沈澱を40°C減圧下で乾燥して、定量的にベンジル-4-ヒドロキシフェニル-メチルスルホニウム p-ジフェニルアミノスルホネートを得た。この化合物を、含窒素塩基性化合物（B）とする。

##### 合成例3

ジフェニルヨードニウムクロライド2gを水400gに溶解した水溶液に、攪拌下で、8-アニリノナフタレンスルホン酸1.89gを水200gに溶解した水溶液を添加した。次いで5時間攪拌したのち、ろ過して、定量的にジフェニルヨードニウム 8-アニリノナフタレンスルホネートを得た。この化合物を、含窒素塩基性化合物（C）とする。

##### 合成例4

o-ニトロベンジルアルコール5gと8-キノリンスルホンクロリド9gとを酢酸エチル100gに溶解した水溶液に、攪拌下で、トリエチルアミン4gを添加した。次いで1時間攪拌したのち、析出したトリエチルアミン塩酸塩をろ過し、水400gで3回洗浄し、その後溶液から溶媒を留去して、定量的にo-ニトロベンジル 8-キノリンスルホネートを得た。この化合物を、含窒素塩基性化合物（D）とする。

#### 【0121】酸解離性基含有樹脂の合成

##### 合成例5

ポリ（ヒドロキシスチレン）24gをアセトン96ミリリットルに溶解したのち、ブromo酢酸 t-ブチル 9.7gおよび炭酸カリウム7.6gを添加し、攪拌下で還流しつつ8時間反応させた。反応終了後、反応溶液に酢酸エチル100ミリリットルを添加し、5重量%酢酸水溶液で洗浄したのち、溶媒を留去し、生成した樹脂をアセトンに再溶解後、再沈澱させ、50°Cの真空乾燥器内で一晚乾燥して、酸解離性基含有樹脂を得た。得られた樹脂は、Mwが12000であり、NMR測定の結果、フェノール性水酸基の水素原子の23%が t-ブトキシカルボニルメチル基で置換された構造を有するものであった。この樹脂を樹脂（イ-a）とする。

##### 合成例6

ポリ（ヒドロキシスチレン）30gをテトラヒドロフラン200ミリリットルに溶解したのち、トリエチルアミン6.5gを添加し、攪拌下0°Cで、ジ t-ブチルカーボネート20gを添加して、6時間反応させた。反応終了後、反応溶液を水中に滴下し、析出した樹脂を、50°Cの真空乾燥器内で一晚乾燥して、酸解離性基含有樹脂

(19)

35

脂を得た。得られた樹脂は、Mwが7000であり、NMR測定の結果、フェノール性水酸基の水素原子の25%が $\alpha$ -ブトキシカルボニル基で置換された構造を有するものであった。この樹脂を樹脂(イ-b)とする。

合成例7

特開昭5-113667号の実施例1に記載された方法と同様にして、重量比6:4のビニルフェノールとアクリル酸 $\alpha$ -ブチルとを共重合して、酸解離性基含有樹脂を得た。得られた樹脂は、Mwが22000であった。

この樹脂を樹脂(イ-c)とする。

【0122】実施例1~6、比較例1~4

36

\*表1に示す各成分からなる溶液を孔径0.2 $\mu$ mのメンブレンフィルターで精密ろ過して異物を除去し、各組成物溶液を調製した。この組成物溶液を、シリコンウエハー上に回転塗布したのち、100℃で2分間、予備焼成を行ってレジスト膜を形成した。このレジスト膜に、マスクパターンを介して露光したのち、110℃で2分間PEBを行った。次いで、現像液により1分間現像したのち、水で30秒間洗浄し、レジストパターンを得た。各実施例および各比較例の評価結果を、表1に示す。

10 【0123】

\* 【表1】

表 1

		酸形成剤 (部)	含窒素塩基性 化合物 (部)	他の成分	PEDに対す る安定性	パターン 形状	パターン上 層部の形状
実 施 例	1	① (5)	A (2.5)	④ (*1)	良好(2%以下)	良好(イ)	良 好
	2	② (5)	B (5)	⑤	良好(2%以下)	良好(イ)	庇 小
	3	③ (5)	C (3)	⑥ (*4)	良好(1%以下)	良好(イ)	良 好
	4	① (5)	B (5)	⑦	良好(1%以下)	良好(イ)	良 好
	5	② (5)	C (1)	⑤ (*3)	良好(4%以下)	良好(イ)	良 好
	6	③ (5)	D (0.5)	⑦	良好(5%以下)	良好(イ)	庇 小
比 較 例	1	① (5)	—	④ (*2)	10%変化	良好(イ)	良 好
	2	② (5)	—	⑤	10%変化	不良(ロ)	庇 大
	3	③ (5)	—	⑥	—	パターン できず	—
	4	① (5)	—	⑦	—	パターン できず	—

#### 酸形成剤

①: トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート。

②: ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート。

③: ジフェニルヨードニウムp-トルエンスルホネート。

#### 他の成分

④(\*1): 樹脂(イ-a) 100部、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル 0.5部、EL 500部。

(\*2): 樹脂(イ-a) 100部、ニコチン酸アミド 0.5部、EL 500部。

⑤ —: 樹脂(イ-b) 100部、MMP 500部。

(\*3): 樹脂(イ-b) 100部、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル 0.5部、MMP 500部。

⑥ —: 樹脂(イ-c) 100部、EL/EEP(=7/3) 600部。

(\*4): 樹脂(イ-c) 100部、4-ヒドロキシ-4'-メチルカルコン 0.5部、EL/EEP(=7/3) 600部。

⑦ —: ポリ(ヒドロキシステレン) (Mw=12000) 100部、

ヘキサメトキシメチルメラミン20部、

1,1-ビス(4-クロロフェニル)-2,2-トリクロロエタン 5部、

PGMEA 620部。

但し、EL : 2-ヒドロキシプロピオン酸エチル。

MMP : 3-メトキシプロピオン酸メチル。

EEP : 2-エトキシプロピオン酸エチル。

PGMEA : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート。

【0124】

【発明の効果】本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物およびネガ型感放射線性樹脂組成物はともに、特にPEDに対する安定性に優れるとともに、パターン形状に優れている。しかも、これらの感放射線性樹脂組成物は、遠紫外線、X線、荷電粒子線の如き各種の放射線に対して

適用することができる。したがって、本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物およびネガ型感放射線性樹脂組成物は、特に、今後ますます微細化が進行すると予想される半導体デバイス製造用のレジストとして極めて有用である。

50 【図面の簡単な説明】

(20)

【図1】 レジストパターンの断面形状およびパターン<sup>37</sup> 形状の評価基準を説明する図である。<sup>38</sup>

【図1】

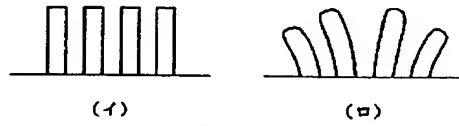


図 1

フロントページの続き

(72)発明者 辻 昭  
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-333851

(43)Date of publication of application : 22.12.1995

(51)Int.Cl.

G03F 7/039

G03F 7/004

H01L 21/027

(21)Application number : 06-148742

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO  
LTD

(22)Date of filing : 08.06.1994

(72)Inventor : SUZUKI MASAMUTSU  
KOBAYASHI YASUTAKA  
OTA TOSHIYUKI  
TSUJI AKIRA

## (54) RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a positive or negative radiation sensitive resin compsn. having excellent stability especially to PED and showing an excellent shape of a pattern.

CONSTITUTION: The positive radiation sensitive resin compsn. contains (A) nitrogen-contg. basic compd. which produces sulfo groups and/or carboxyl groups by irradiation with radiation and decreases its basic degree or becomes neutral, (B) radiation-sensitive acid forming agent, and (C) (i) a resin having groups which dissociates with acid or (ii) alkali-soluble resin and a compd. having property to control the solubility to alkali of the alkali-soluble resin. The negative radiation sensitive resin compsn. contains the components (A) and (B) and (D) alkali-soluble resin, and (E) compd. which crosslinks the alkali-soluble resin in the presence of acid.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.08.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3577743

[Date of registration] 23.07.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) Are a basic compound containing a nitrogen atom and the exposure of a radiation generates a sulfonic group and/or a carboxyl group. The compound which falls basicity or serves as neutrality, the radiation-sensitive acid formation agent which forms an acid by the exposure of the (B) radiation, It is alkali insoluble or alkali poorly soluble resin protected by the list with (C) (b) acid dissociation nature machine. The resin which serves as alkali fusibility when this acid dissociation nature machine dissociates, or (b) alkali fusibility resin, And it has the property which controls the alkali solubility of this alkali fusibility resin. The positive type radiation-sensitive resin constituent characterized by containing the compound which discovers the operation which is decomposed under existence of an acid, and falls or disappears the effectiveness which controls the alkali solubility of this alkali fusibility resin, or promotes the alkali solubility of this alkali fusibility resin.

[Claim 2] (A) The compound which is a basic compound containing a nitrogen atom, generates a sulfonic group and/or a carboxyl group by the exposure of a radiation, and falls basicity, or serves as neutrality, the radiation-sensitive acid formation agent which forms an acid by the exposure of the (B) radiation, (D) alkali fusibility resin, the negative-mold radiation-sensitive resin constituent which are characterized by to contain the compound which can construct a bridge over a list in said alkali fusibility resin under existence of the ( E) acid.

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

**DETAILED DESCRIPTION**

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the radiation-sensitive resin constituent of the positive type suitable as a useful resist for micro processing using the various radiations like far ultraviolet rays, such as an excimer laser, or a negative mold especially in more detail about a radiation-sensitive resin constituent.

[0002]

[Description of the Prior Art] In the field of micro processing represented by manufacture of an integrated circuit device, in order to obtain a higher degree of integration, detailed-ization of the processing size in lithography is progressing, and the technique which can perform micro processing 0.5 micrometers or less with sufficient repeatability is needed in recent years. Therefore, although it is required to form a pattern 0.5 micrometers or less with a sufficient precision also in the resist used for micro processing, it is very difficult to form a detailed pattern 0.5 micrometers or less with high precision by the approach using a conventional visible ray (wavelength of 700-400nm) or a conventional near ultraviolet ray (wavelength of 400-300nm). Then, use of the radiation of short wavelength (wavelength of 300nm or less) is considered more wholeheartedly. Although charged-particle lines, such as far ultraviolet rays represented by the bright line spectrum (wavelength of 254nm) of a mercury-vapor lamp, the KrF excimer laser (wavelength of 248nm), etc., and X-rays, such as a synchrotron radiation line, an electron ray, etc. can be mentioned as a radiation of such short wavelength, the lithography which uses an excimer laser especially among these attracts attention as a "trump card" of micro processing from the reasons of the high power, an efficient property, etc. For this reason, to be able to form a detailed pattern 0.5 micrometers or less with sufficient repeatability with high sensitivity and high resolution with an excimer laser is needed also about the resist used for lithography. And as a resist suitable for far ultraviolet rays, such as an excimer laser, a "chemistry magnification mold resist" is proposed and attention is attracted. the combination of the resin which this resist used the radiation-sensitive acid formation agent which forms an acid by the exposure of a radiation, raises the sensibility of a resist by the catalysis of that acid, and was protected by JP,59-45439,A by t-butyl or the t-butoxycarbonyl group, and a radiation-sensitive acid formation agent — moreover, the combination of the resin protected by the silyl radical and a radiation-sensitive acid formation agent is indicated by JP,60-52845,A, respectively. Moreover, many reports are made about chemistry magnification mold resists, such as a resist (JP,2-25850,A) which, in addition to this, uses the resin containing an acetal radical. Although heating after the exposure of a radiation (Post Exposure Bake; henceforth "PEB") is generally performed in these chemistry magnification mold resists in order to make more effective the catalysis of the acid formed of the exposure of a radiation When the time amount from the exposure of a radiation to PEB became to some extent long, the line breadth of a pattern was changed, or phenomena, like a pattern configuration is distorted were caused, and there was a problem from fields, such as the stability of a resist.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Then, this invention aims at offering the radiation-

sensitive resin constituent of the positive type which does not cause problems (Post Exposure Delay; henceforth "PED"), such as change of the pattern line breadth by the merits and demerits of the time amount from the exposure of a radiation to PEB, and distortion of a pattern configuration, and is excellent in stability, and is excellent in a pattern configuration, or a negative mold.

[0004]

[Means for Solving the Problem] According to this invention, said technical problem is a basic compound which contains (A) nitrogen atom in the 1st. The exposure of a radiation (it is hereafter called "exposure".) The compound which generates a sulfonic group and/or a carboxyl group, and falls basicity, or serves as neutrality (it is hereafter called a "nitrogen-containing basicity compound".) The radiation-sensitive acid formation agent which forms an acid by (B) exposure (it is hereafter called a "acid formation agent".) It is alkali insoluble or alkali poorly soluble resin protected by the list with (C) (b) acid dissociation nature machine. Resin which serves as alkali fusibility when this acid dissociation nature machine dissociates (it is hereafter called "acid dissociation nature machine content resin".) Or it has the property which controls the alkali solubility of (b) alkali fusibility resin and this alkali fusibility resin. The compound which discovers the operation which is decomposed under existence of an acid, and falls or disappears the effectiveness which controls the alkali solubility of this alkali fusibility resin, or promotes the alkali solubility of this alkali fusibility resin (it is hereafter called a "dissolution control agent".) the positive type radiation-sensitive resin constituent (henceforth "the 1st invention") characterized by containing — be alike is attained.

[0005] the negative-mold radiation-sensitive resin constituent (henceforth "the 2nd invention") characterized by for said technical problem to contain the compound (henceforth a "cross linking agent") with which a bridge is constructed over the 2nd in (A) nitrogen-containing basicity compound, (B) acid formation agent, and (D) alkali fusibility resin, and it can construct a bridge over a list in said alkali fusibility resin under existence of the (E) acid according to this invention — it is attained that it is alike.

[0006] Hereafter, although this invention is explained to a detail, thereby, the purpose, the configuration, and effectiveness of this invention will become clear.

[0007] The 1st invention of a nitrogen-containing basicity compound and the 2nd invention can be characterized by the point which blends a nitrogen-containing basicity compound, and, thereby, can obtain the radiation-sensitive resin constituent of the positive type excellent in the stability especially over PED, or a negative mold. The onium salt expressed with the sulfonate or carboxylate expressed with the following general formula (1), for example, and the following general formula (2) as such a nitrogen-containing basicity compound can be mentioned.

[0008]

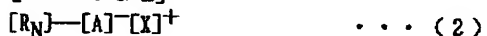
[Formula 1]



[0009] In [general formula (1), [RN] shows the univalent basic compound residue containing at least one nitrogen atom, [A] shows  $-\text{SO}_2-\text{O}-$  or  $-\text{CO}-\text{O}-$  and [R] shows a permutation, an unsubstituted alkyl group, a permutation, or an unsubstituted aryl group. ]

[0010]

[Formula 2]



[0011] In [general formula (2), in [RN], example and [A] $^-$  shows  $\text{SO}_2-\text{O}-$  or  $\text{CO}-\text{O}-$ , and example and [X] $^+$  shows an iodonium cation, a sulfonium cation, a phosphonium cation, a diazonium cation, a pyrylium cation, a thio pyrylium cation, or an ammonium cation for the univalent basic compound residue containing at least one nitrogen atom. ]

The onium salt hereafter expressed with the sulfonate or carboxylate expressed with a general formula (1), and a general formula (2) is explained concretely.

[0012] It sets to a general formula (1) and is [RN]. If it carries out For example, the aliphatic compound which has a permutation or an unsubstituted amino group (it is hereafter called a



"nitrogen-containing aliphatic compound".) Residue; the heterocyclic compound which contains at least one nitrogen atom in a ring (it is hereafter called a "nitrogen-containing heterocyclic compound".) Residue; the aromatic compound which has either [ one or more ] a permutation or the unsubstituted amino group, the residue of said nitrogen-containing aliphatic compound or the residue of a nitrogen-containing heterocyclic compound (it is hereafter called a "nitrogen-containing aromatic compound".) Basic compound residue, such as residue, etc. can be mentioned. The alkylamine, dialkyl amine, or alkylamine whose carbon numbers of each alkyl group are 1-20 as a nitrogen-containing aliphatic compound, for example; the carbon number of each cycloalkyl radical can mention a cycloalkyl amine, JISHIKURO alkylamine, or tricyclo alkylamine etc. which is 1-20. As a nitrogen-containing heterocyclic compound, for example Ethyleneimine, a piperazine, Triethylenediamine (1 and 4-diazabicyclo [2.2.2] octane), A pyrrole, a pyrazole, an imidazole, oxazole, a thiazole, Thiadiazole, pyridazine, a pyrimidine, pyrazine, oxazine, Morpholine, triazine, Indore, an oxy-indole, an iso indole, Indolizine, indazole, benzimidazole benzothiazole, Benzofurazan, a pudding, a quinoline, an isoquinoline, SHINORIN, quinazoline, kino oxazoline, an acridine, a carbazole, carboline, benzoquinoline, acridones, etc. these permutation derivatives, etc. can be mentioned. Moreover, as an aromatic compound in a nitrogen-containing aromatic compound, benzene, naphthalene, an anthracene, ASENAFUTAREN, an acenaphthene, a fluorene, anthraquinone, phenanthrene, a coumarin, benzopyran, a FENO xanthin flavan, a pyrene, a benzoanthracene, benzochrysenes, etc. these permutation derivatives, etc. can be mentioned, for example. As a permutation amino group in a nitrogen-containing aliphatic compound or a nitrogen-containing aromatic compound, an alkylamino radical, a dialkylamino radical, the aralkyl amino group, a diaralkylamino group, an arylamino radical, the diaryl amino group, a sulfoamino radical, etc. can be mentioned, for example. As said alkylamino radical, the carbon number of alkyl groups, such as a methylamino radical, an ethylamino radical, n-propylamino radical, an isopropylamino radical, n-butylamino radical, the isobutyl amino group, a sec-butylamino radical, t-butylamino radical, n-pentylamino radical, n-hexylamino radical, and a cyclohexylamino radical, can mention the radical which are 1-6, for example. As said dialkylamino radical, for example Moreover, a dimethylamino radical, A diethylamino radical, a G n-propylamino radical, a diisopropylamino radical, A G n-butylamino radical, the diisobutyl amino group, a G sec-butylamino radical, A G t-butylamino radical, a G n-pentylamino radical, a G n-hexylamino radical, A dicyclohexylamino radical, a methylethylamino radical, a methyl-n-propylamino radical, A methyl isopropylamino radical, a methyl-n-butylamino radical, the methyl isobutyl amino group, A methyl-sec-butylamino radical, a methyl-t-butylamino radical, a methyl-n-pentylamino radical, A methyl-n-hexylamino radical, the methylcyclohexyl amino group, an ethyl-n-propylamino radical, An ethyl isopropylamino radical, an ethyl-n-butylamino radical, the ethyl isobutyl amino group, The carbon number of each alkyl group, such as an ethyl-sec-butylamino radical, an ethyl-t-butylamino radical, an ethyl-n-pentylamino radical, an ethyl-n-hexylamino radical, and an ethyl cyclohexylamino radical, can mention the radical which are 1-6. Moreover, as said aralkyl amino group, the radical which permuted the alkyl group of the carbon numbers 1-6, such as a benzylamino radical, the amino group (diphenyl methyl), an amino group (triphenylmethyl), an amino group (methylphenyl methyl), an amino group (dimethyl phenylmethyl), an amino group (naphthyl methyl), and an amino group (phenyl cyclohexyl), by the aryl group of carbon numbers 6-16, for example can be mentioned. Moreover, as said diaralkylamino group, the radical which permuted the alkyl group of the carbon numbers 1-6, such as a dibenzylamino radical, a JI (diphenyl methyl) amino group, a JI (triphenylmethyl) amino group, a JI (methylphenyl methyl) amino group, and a JI (dimethyl phenylmethyl) amino group, by each aryl group of carbon numbers 6-16, for example can be mentioned. Moreover, as said arylamino radical, the carbon number of aryl groups, such as a phenylamino radical, a naphthyl amino group, an ASENAFUTARE nil amino group, and pyrenyl amino, can mention the radical of 6-16 etc., for example. Moreover, as said diaryl amino group, the carbon number of each aryl group, such as a diphenylamino radical, a dinaphthylamino radical, a JIASENAFUTARE nil amino group, JIPIRE nil amino, and a phenyl naphthyl amino group, can mention the radical which are 6-16, for example. Moreover, as said sulfoamino radical, a benzene sulfoamino radical, p-toluene sulfoamino radical, a naphthalene sulfoamino radical, a pyrene sulfoamino radical, etc. can be mentioned, for

example. As an example of such a nitrogen-containing aromatic compound An aniline, N,N-dimethylaniline, N-phenylaniline, N-phenyl-N-methylaniline, 1-aminonaphthalene, 2-aminonaphthalene, N-phenylamino naphthalene, 1-amino anthracene, 1-amino pyrene, a 7-amino-4-methyl coumarin, A 2-amino-3-BUROMO fluorene, 9-dimethylamino phenanthrene, 1-aminoanthraquinone, 6-amino -5, 6-benzocoumarin, amino benzophenone, N-tosyl aniline, N, and N-diphenyl sulfo aniline, N-naphthalene sulfo aniline, N-benzyl aniline, etc. can be mentioned.

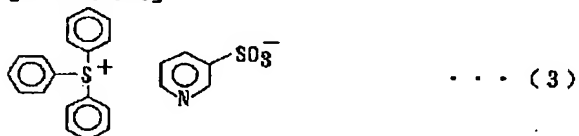
Desirable compounds are an aniline, N,N-dimethylaniline, N-phenylaniline, N-phenylamino naphthalene, and N-tosyl aniline among these nitrogen-containing aromatic compounds.

[0013] Next, it sets to a general formula (1) and is [R]. If it carries out, the alkyl group of carbon numbers 1-25, the aryl groups of carbon numbers 6-16, or those derivatives can be mentioned, for example. [R] \*\* — as a desirable alkyl group inside For example, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl, An isobutyl radical, sec-butyl, t-butyl, n-pentyl radical, n-hexyl group, a 2-ethylhexyl radical, a cyclohexyl radical, an octyl radical, n-decyl group, n-dodecyl, etc. can be mentioned. As a desirable aryl group For example, benzene, naphthalene, an anthracene, ASENAFUTAREN, an acenaphthene, The radical originating in a fluorene, anthraquinone, phenanthrene, a coumarin, benzopyran, a FENO xanthin flavan, a pyrene, benzoANTOSEN, a benzochrysene, etc. can be mentioned.

[0014] furthermore, a general formula (2) — setting — [RN] \*\*\*\*\* — [RN] The same radical can be mentioned. [ in / for example / a general formula (1) ] As an example of an onium salt expressed with a general formula (2), the compound expressed with following type (3) - (32) can be mentioned.

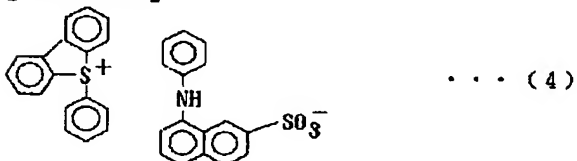
[0015]

[Formula 3]



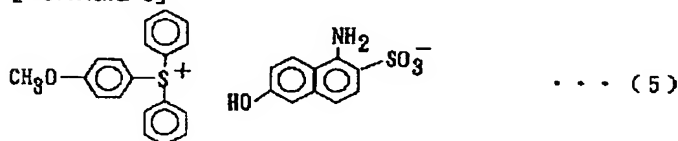
[0016]

[Formula 4]



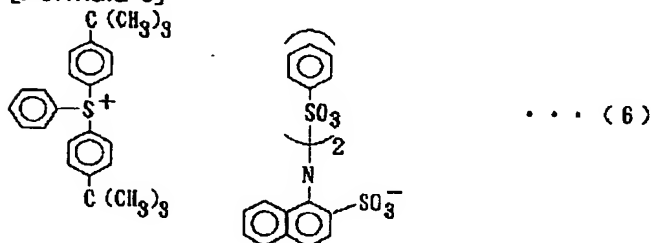
[0017]

[Formula 5]



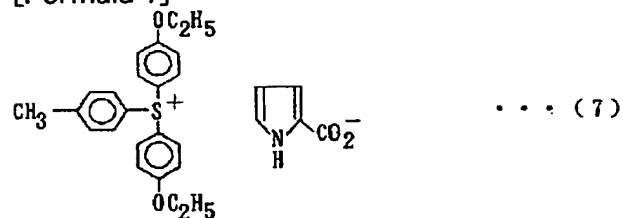
[0018]

[Formula 6]



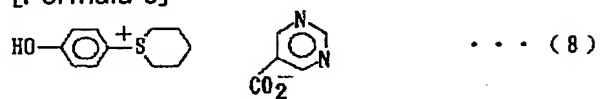
[0019]

[Formula 7]



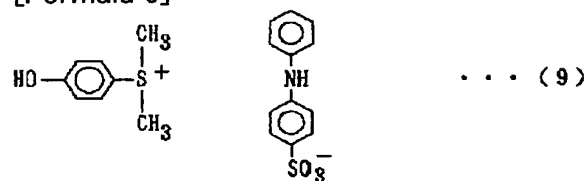
[0020]

[Formula 8]



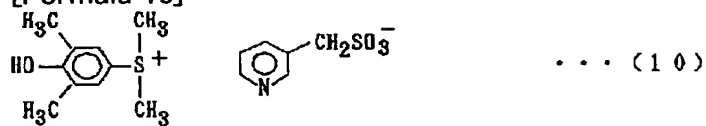
[0021]

[Formula 9]



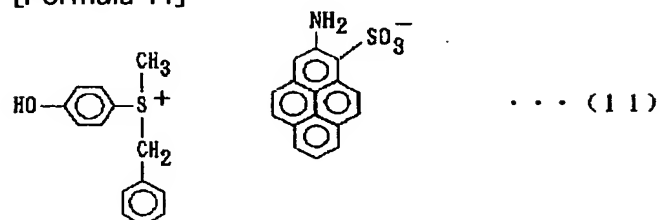
[0022]

[Formula 10]



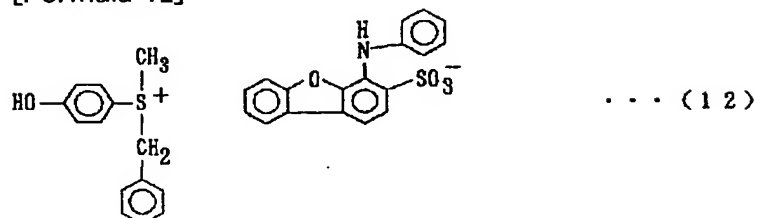
[0023]

[Formula 11]



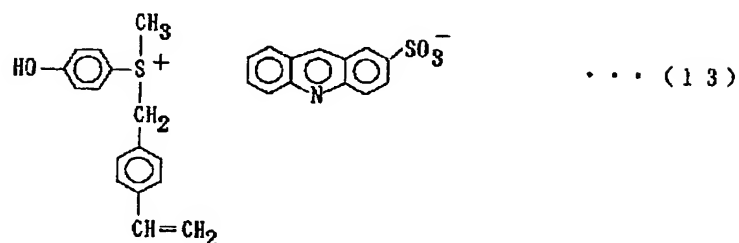
[0024]

[Formula 12]



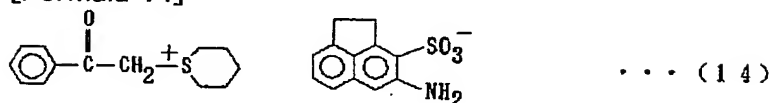
[0025]

[Formula 13]



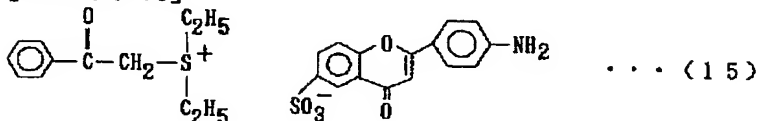
[0026]

[Formula 14]



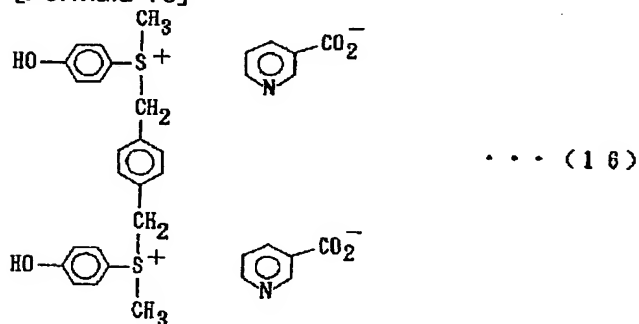
[0027]

[Formula 15]



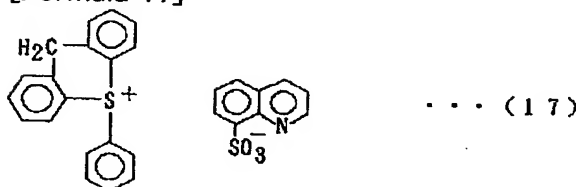
[0028]

[Formula 16]



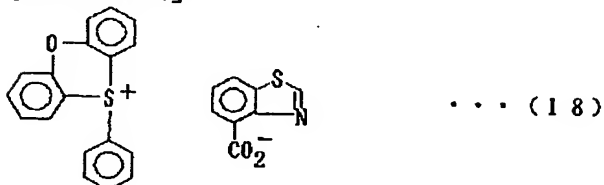
[0029]

[Formula 17]



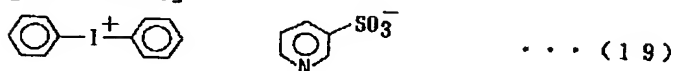
[0030]

[Formula 18]



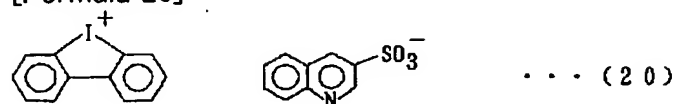
[0031]

[Formula 19]



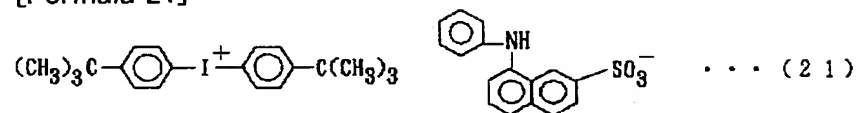
[0032]

[Formula 20]



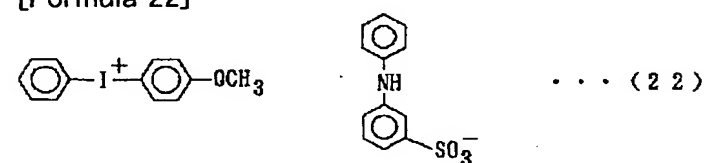
[0033]

[Formula 21]



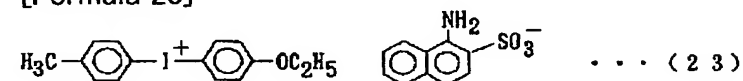
[0034]

[Formula 22]



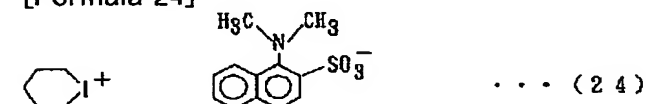
[0035]

[Formula 23]



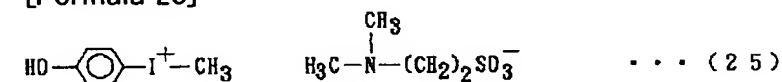
[0036]

[Formula 24]



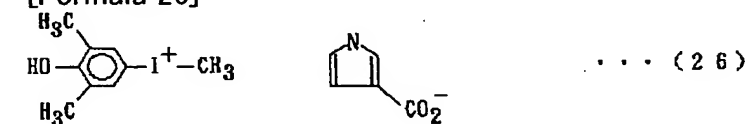
[0037]

[Formula 25]



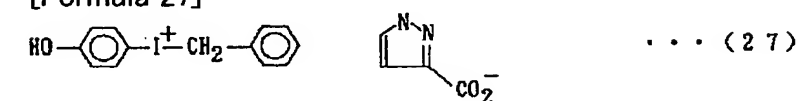
[0038]

[Formula 26]



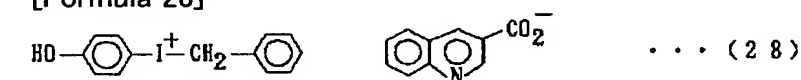
[0039]

[Formula 27]



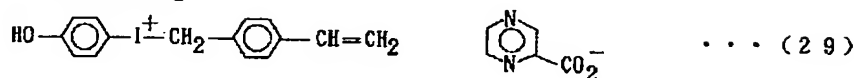
[0040]

[Formula 28]



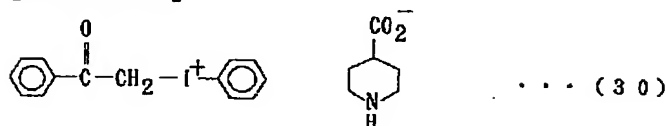
[0041]

[Formula 29]



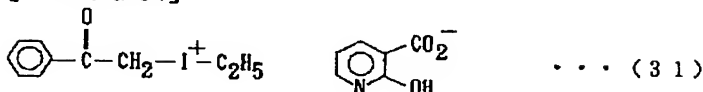
[0042]

[Formula 30]



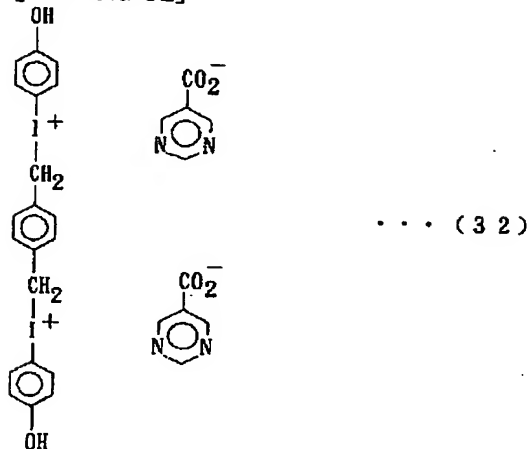
[0043]

[Formula 31]



[0044]

[Formula 32]



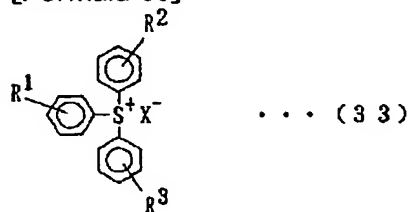
[0045] The nitrogen-containing basicity compound expressed with a general formula (1) which was described above, or (2) is [RN] which is a radical except one hydrogen atom in basic compounds, such as said nitrogen-containing aliphatic compound, a nitrogen-containing heterocyclic compound, and a nitrogen-containing aromatic compound. The raw material compound which can form a radical can be used and it can compound according to conventional methods, such as an esterification reaction or an ion exchange reaction. A desirable compound is an onium salt expressed with a general formula (2) among these nitrogen-containing basicity compounds.

[0046] Although the acid formation agent used in an acid formation agent, the 1st invention, and the 2nd invention is a compound which forms an acid by exposure, when it contains a nitrogen atom, the compound in which basicity is shown in itself is not contained in this acid formation agent. As such an acid formation agent, an onium salt, a halo alkyl group content compound, a quinone diazide compound, a sulfone compound, a nitrobenzyl compound, a sulfonate compound, etc. can be mentioned, for example. The compound shown below can be mentioned as an example of an acid formation agent.

Onium salt: As an onium salt, iodonium salt, sulfonium salt, phosphonium salt, diazonium salt, etc. can be mentioned, for example. A desirable onium salt is a compound expressed with the following type (33) or (34).

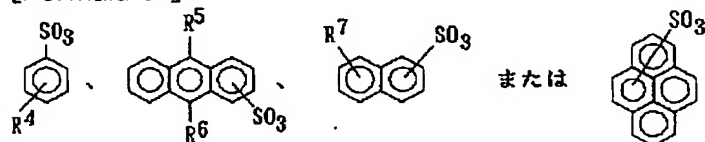
[0047]

[Formula 33]



[0048] even when R1, R2, and R3 are the same to mutual in [type (33) — you may differ — a hydrogen atom, the amino group, a nitro group, a cyano group, the alkyl group of carbon numbers 1-4, or the alkoxy group of carbon numbers 1-4 — being shown — X — SbF6, AsF6, PF6, BF4, and CF3 — CO2, ClO4, CF3SO3, and [0049]

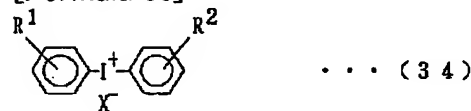
[Formula 34]



[0050] (— here, R4 shows a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-4, or the alkoxy group of carbon numbers 1-4, R5 and R6 may be the same to mutual, or you may differ, the alkoxy group of carbon numbers 1-4 is shown, and R7 shows a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-4, or the alkoxy group of carbon numbers 1-4.) — it is shown. ]

[0051]

[Formula 35]

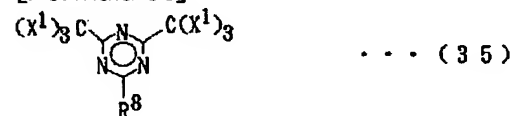


[0052] In [type (34), R1, R2, and X are synonymous with a formula (33). ]

Halo alkyl-group content compound: As a halo alkyl group content compound, a halo alkyl group content hydrocarbon system compound, a halo alkyl group content heterocyclic compound, etc. can be mentioned, for example. A desirable halo alkyl group content compound is a compound expressed with the following type (35) or (36).

[0053]

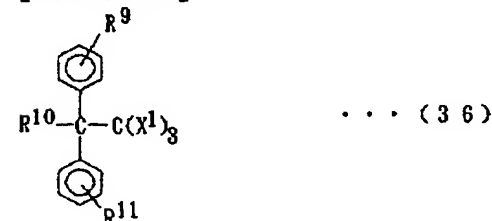
[Formula 36]



[0054] In [type (35), each X1 may be the same to mutual, or you may differ, a chlorine atom or a bromine atom is shown, and R8 shows a TORIKURORO methyl group, a phenyl group, a methoxyphenyl radical, a naphthyl group, or a methoxy naphthyl group. ]

[0055]

[Formula 37]

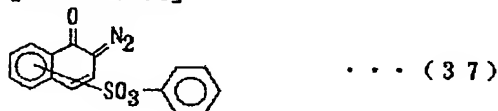


[0056] In [type (36), each X1 may be the same to mutual, or may differ, shows a chlorine atom or

a bromine atom, it may be the same to mutual, or may differ, and shows a hydrogen atom, a halogen atom, a methyl group, a methoxy group, or a hydroxyl group. ] [ of R9, R10, and R11 ]  
 Quinone-diazide compound: As a quinone diazide compound, a diazo benzoquinone compound, a diazo naphthoquinone compound, etc. can be mentioned, for example. A desirable quinone diazide compound is a compound expressed with the following type (37), (38), (39), or (40).

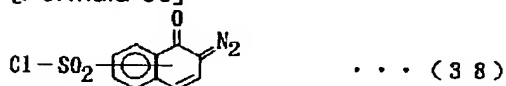
[0057]

[Formula 38]



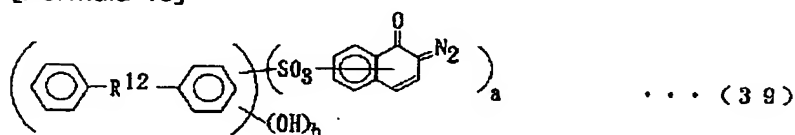
[0058]

[Formula 39]



[0059]

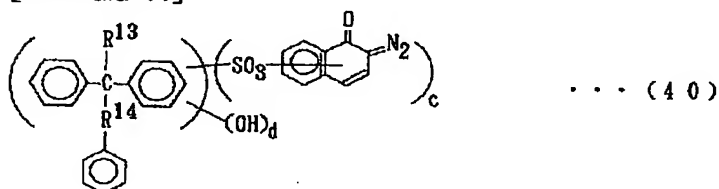
[Formula 40]



[0060] Setting at a [ceremony (39), R12 is -CH2-, -C(CH3)2-, -CO-, or -SO2-. A radical is shown, and a is the integer of 1-6, b is the integer of 0-5, and it is a+b=1-6. ]

[0061]

[Formula 41]

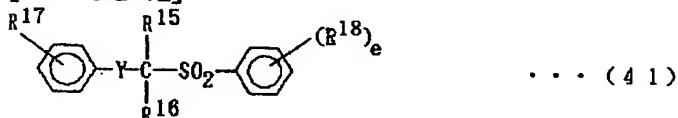


[0062] In [type (40), R13 shows a hydrogen atom or a methyl group, and R14 shows -CH2-, -C(CH3)2-, -CO-, or -SO2-, and c is the integer of 1-6, d is the integer of 0-5, and it is c+d=1-6. ]

Sulfone compound: As a sulfone compound, a beta-keto sulfone compound, beta-sulfonyl sulfone compound, etc. can be mentioned, for example. A desirable sulfone compound is a compound expressed with the following type (41).

[0063]

[Formula 42]



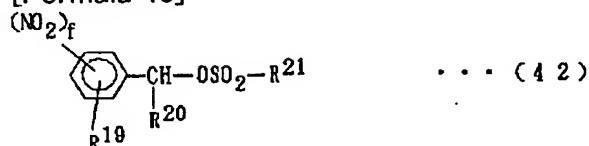
[0064] In [type (41), Y shows -CO- or -SO2-, R15, R16, R17, and R18 may be the same to mutual, or you may differ, the alkyl group of a halogen atom or carbon numbers 1-4 is shown, and e is the integer of 0-3. ]

Nitrobenzyl compound: As a nitrobenzyl compound, a nitrobenzyl sulfonate compound, a dinitro benzyl sulfonate compound, etc. can be mentioned, for example. A desirable compound is a compound shown by the following formula (42).

[0065]

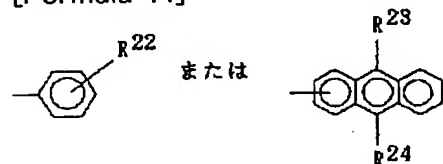


## [Formula 43]



[0066] In [type (42), R19 shows the alkyl group of carbon numbers 1-4, R20 shows a hydrogen atom or a methyl group, and R21 is [0067].

## [Formula 44]

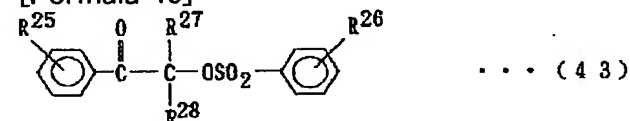


[0068] (— here, R22 shows a hydrogen atom or a methyl group, and R23 and R24 may be the same to mutual, or may differ from each other, and show the alkoxy group of carbon numbers 1-4.) — it is shown and f is the integer of 1-3. ]

Sulfonate compound: As a sulfonate compound, an alkyl sulfonate, a halo alkyl sulfonate, an aryl sulfonate, an imino sulfonate, an imide sulfonate, etc. can be mentioned, for example. A desirable sulfonate compound is a compound expressed with the following type (43), (44), (45), (46), (47), (48), or (49).

## [0069]

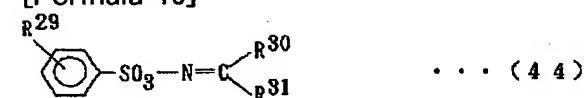
## [Formula 45]



[0070] In [type (43), R25 and R26 may be the same to mutual, or you may differ, and a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-4 is shown, and R27 and R28 may be the same to mutual, or may differ from each other, and show a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-4, or the aryl group of carbon numbers 6-20. ]

## [0071]

## [Formula 46]



[0072] In [type (44), R29 shows a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-4, and R30 and R31 may be the same to mutual, or may differ from each other, and show the configuration unit of the ring which showed the alkyl group of carbon numbers 1-4, or the aryl group of carbon numbers 6-20, or was combined and was formed mutually. ]

## [0073]

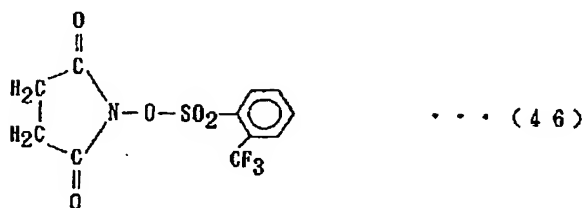
## [Formula 47]



[0074] In [type (45), Z shows a hydrogen atom, a fluorine atom, or a chlorine atom. ]

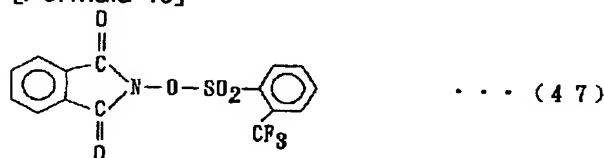
## [0075]

## [Formula 48]



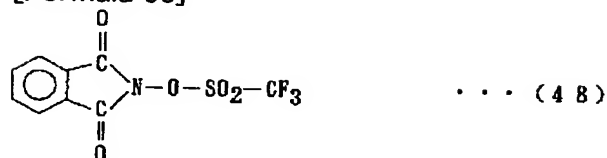
[0076]

[Formula 49]



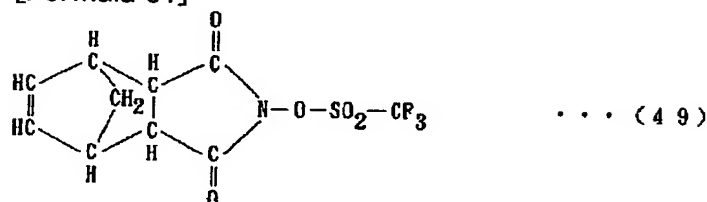
[0077]

[Formula 50]



[0078]

[Formula 51]



[0079] Among these acid formation agents, a desirable compound is an onium salt in the 1st invention, and is a halo alkyl group content compound in the 2nd invention.

[0080] Acid dissociation nature machine content resin, next the acid dissociation nature machine content resin used in the 1st invention (component (C) (\*\*)) The resin containing one or more sorts of acid functional groups, such as a phenolic hydroxyl group and a carboxyl group, For example, as itself which permuted the hydrogen atom of the acid functional group in the alkali fusibility resin which has the repeating unit expressed with formula (46) – (49) mentioned later with one or more sorts of acid dissociation nature machines which can be dissociated under existence of an acid, it is alkali insoluble or alkali poorly soluble resin. When the film which used only acid-dissociation nature machine content resin instead of the resist film concerned is developed under the alkali development conditions adopted in case a resist pattern is formed from the resist film formed using the radiation-sensitive resin constituent containing acid-dissociation nature machine content resin with "the alkali insolubility or the alkali poor solubility" said here, the property which remains after 50% or more of the initial thickness of the film concerned developing negatives means. As said acid dissociation nature machine, a permutation methyl group, 1-permutation ethyl group, 1-branching alkyl group, a silyl radical, a gel mill radical, an alkoxy carbonyl group, an acyl group, a ring type acid dissociation nature machine, etc. can be mentioned, for example. As said permutation methyl group, for example A methoxymethyl radical, a methyl thiomethyl radical, An ethoxy methyl group, an ethyl thiomethyl radical, a methoxyethoxymethyl radical, A benzyloxymethyl radical, a benzyl thiomethyl radical, a phenacyl radical, a BUROMO phenacyl radical, A methoxy phenacyl radical, a methylthio phenacyl radical, alpha-methyl phenacyl radical, A cyclopropyl methyl radical, benzyl, a diphenyl methyl group, a triphenylmethyl radical, BUROMO benzyl, a nitrobenzyl radical, a methoxybenzyl radical,

methylthio benzyl, An ethoxybenzyl radical, ethyl thio benzyl, a piperonyl radical, a methoxy carbonylmethyl radical, An ethoxy carbonylmethyl radical, an n-propoxy carbonylmethyl radical, an isopropoxy carbonylmethyl radical, an n-butoxy carbonylmethyl radical, a t-butoxy carbonylmethyl radical, etc. can be mentioned. As said 1-permutation ethyl group, for example 1-methoxy ethyl group, 1-methylthio ethyl group, 1 and 1-dimethoxy ethyl group, 1-ethoxyethyl radical, 1-ethyl thio ethyl group, 1 and 1-diethoxy ethyl group, 1-phenoxy ethyl group, 1-phenylthio ethyl group, 1 and 1-JIFENOKISHI ethyl group, a 1-benzyloxy ethyl group, 1-benzyl thio ethyl group, 1-cyclo propylethyl radical, 1-phenylethyl radical, 1, and 1-diphenyl ethyl group, 1-methoxy carbonylethyl radical, a 1-ethoxy carbonylethyl radical, a 1-n-propoxy carbonylethyl radical, 1-isopropoxy carbonylethyl radical, a 1-n-butoxy carbonylethyl radical, a 1-t-butoxy carbonylethyl radical, etc. can be mentioned. As said 1-branching alkyl group, isopropyl group, sec-butyl, t-butyl, 1, and 1-dimethyl propyl group, 1-methylbutyl radical, 1, and 1-dimethyl butyl etc. can be mentioned, for example. As said silyl radical, a trimethylsilyl radical, an ethyl dimethylsilyl radical, a methyl diethyl silyl radical, a triethyl silyl radical, an isopropyl dimethylsilyl radical, a methyl diisopropyl silyl radical, a triisopropyl silyl radical, t-butyl dimethylsilyl radical, a methyl-di-t-butylsilyl radical, a tree t-butylsilyl radical, a phenyl dimethylsilyl radical, a methyl diphenyl silyl radical, a triphenyl silyl radical, etc. can be mentioned, for example. As said gel mill radical, a trimethyl gel mill radical, an ethyl dimethyl gel mill radical, a methyl diethyl gel mill radical, a triethyl gel mill radical, an isopropyl dimethyl gel mill radical, a methyl diisopropyl gel mill radical, a triisopropyl gel mill radical, t-buthyldimethyl gel mill radical, a MECHIRUJI-t-butyl gel mill radical, a tree t-butyl gel mill radical, a phenyl dimethyl gel mill radical, a methyl diphenyl gel mill radical, a triphenyl gel mill radical, etc. can be mentioned, for example. As said alkoxy carbonyl group, a methoxycarbonyl group, an ethoxycarbonyl radical, an isopropoxycarbonyl radical, a t-butoxycarbonyl group, etc. can be mentioned, for example. As said acyl group, for example An acetyl group, a propionyl radical, a butyryl radical, A hepta-noil radical, a hexa noil radical, a valeryl radical, a pivaloyl radical, an iso valeryl radical, A RAURI roil radical, a myristoyl radical, a PAL MITOIRU radical, a stearoyl radical, An oxalyl radical, a malonyl radical, a succinyl radical, a glutaryl radical, a horse mackerel POIRU radical, A PIPEROIRU radical, a SUBEROIRU radical, an azelaoyl radical, a SEBAKOIRU radical, an acryloyl radical, a PUROPIO roil radical, a methacryloyl radical, a KURUTO noil radical, and me — an oil radical — A MAREOIRU radical, a FUMAROIRU radical, a MESAKO noil radical, a KANHO roil radical, benzoyl, A phthloyl radical, an iso phthloyl radical, a tele phthloyl radical, a naphthoyl radical, A toluoyl radical, a hydronalium ATOROPOIRU radical, an ATOROPOIRU radical, a cinnamoyl radical, a furoyl radical, a TENOIRU radical, a nicotinoyl group, an isonicotinoyl group, a p-toluenesulfonyl group, a mesyl radical, etc. can be mentioned. As said ring type acid dissociation nature machine, cyclo propyl group, cyclopentyl group, cyclohexyl radical, cyclohexenyl group, 4-methoxy cyclohexyl radical, tetrahydropyranyl group, tetrahydrofuranyl radical, tetrahydro thio pyranlyl radical, tetrahydro-thiofuranyl-group, 3-BUROMO tetrahydropyranyl group, 4-methoxy tetrahydropyranyl group, 4-methoxy tetrahydro thio pyranlyl radical, S, and S-dioxide radical etc. can be mentioned, for example. t-butyl, benzyl, a t-butoxycarbonyl group, a t-butoxy carbonylmethyl radical, a tetrahydropyranyl group, a tetrahydrofuranyl radical, a tetrahydro thio pyranlyl radical, and tetrahydro thiofuranyl group are desirable among these acid dissociation nature machines.

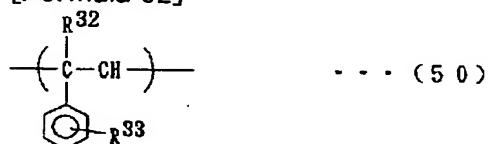
[0081] Although the rate of installation of the acid dissociation nature machine in acid dissociation nature machine content resin (the number of the acid dissociation nature machines to the total number of the acid functional group in acid dissociation nature machine content resin and an acid dissociation nature machine comparatively) cannot generally be \*\*\*\*\*ed) according to the class of an acid dissociation nature machine or alkali fusibility resin, it is 15 - 100% still more preferably 10 to 100% preferably. Moreover, the polystyrene equivalent weight molecular weight (henceforth "Mw") measured with the gel permeation chromatography of acid dissociation nature machine content resin is 3,000-100,000 preferably [ it is desirable and ] to 1,000-150,000, and a pan. Acid dissociation nature machine content resin can be manufactured according to the polymerization (\*\*) of the monomer which can manufacture by introducing one or more sorts of acid dissociation nature machines into the alkali fusibility resin manufactured beforehand, for example, and has one or more sorts of acid dissociation nature machines, the

polycondensation (\*\*)) of the polycondensation component which has one or more sorts of acid dissociation nature machines, etc. Acid-dissociation nature machine content resin has the property which controls the alkali solubility of alkali fusibility resin again, it is decomposed under existence of an acid, and it has the operation which falls or disappears the effectiveness which controls the alkali solubility of this alkali fusibility resin, or promotes the alkali solubility of this alkali fusibility resin, and enters under the category of the dissolution control agent in component (C) (b) of the 1st invention. In the 1st invention, acid dissociation nature machine content resin is independent, or two or more sorts can be mixed and used for it.

[0082] The alkali fusibility resin used in the 1st invention (component (C) (\*\*)) of alkali fusibility resin and the 2nd invention (component (D)) is resin meltable to an alkali developer which has one or more sorts of acid functional groups, such as the functional group which shows an alkali developer and compatibility; for example, a phenolic hydroxyl group, and a carboxyl group. The resin which has one or more sorts of repeating units expressed with following type (50) - (53), for example as alkali fusibility resin can be mentioned.

[0083]

[Formula 52]



[0084] [type (50) — setting — R<sup>32</sup> — a hydrogen atom or a methyl group — being shown — R<sup>33</sup> — a hydroxyl group, a carboxyl group, a -R<sup>34</sup>COOH radical, a -OR<sup>34</sup>COOH radical, or a -OCOR<sup>34</sup>COOH radical — {— however, R<sup>34</sup> shows -(CH)<sub>g</sub> and g is the integer of 1-4. } is shown. ]

[0085]

[Formula 53]



[0086] In [type (51), R<sup>32</sup> shows a hydrogen atom or a methyl group. ]

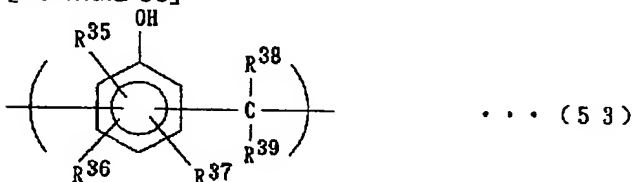
[0087]

[Formula 54]



[0088]

[Formula 55]



[0089] In [type (53), R<sup>35</sup>, R<sup>36</sup>, R<sup>37</sup>, R<sup>38</sup>, and R<sup>39</sup> may be the same to mutual, or may differ from each other, and show a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-4. ]

Alkali fusibility resin can also have other repeating units further, as long as the generated resin is meltable to an alkali developer although you may consist of only these repeating units when it has the repeating unit expressed with said formula (50) - (52). As such other repeating units, for example Styrene, alpha-methyl styrene, A maleic anhydride, acrylonitrile (meta), croton nitril, mallein nitril, Fumaronitrile, mesa KONNITORIRU, SHITORAKONNITORIRU, ITAKON nitril,

Acrylamide, a croton amide, a mallein amide, a fumaric amide, (Meta) The unit in which the polymerization nature double bond part of the monomer which has polymerization nature double bonds, such as mesa KONAMIDO, SHITORAKONAMIDO, an ITAKON amide, a vinyl aniline, vinylpyridine, vinyl-epsilon caprolactam, vinyl pyrrolidone, and a vinyl imidazole, cleft can be mentioned. Formula (50) The alkali fusibility resin which has the repeating unit expressed with - (52) can be manufactured by carrying out the polymerization (\*\*) of the one or more sorts of the monomer corresponding to the repeating unit expressed for example, with each type with the monomer corresponding to a repeating unit besides the above by the case. According to the class of a monomer and reaction medium etc., these (\*\*) polymerizations can select suitably a polymerization initiator or polymerization catalysts, such as a radical polymerization initiator, an anionic polymerization catalyst, a coordinated-anionic-polymerization catalyst, and a cationic polymerization catalyst, and can carry them out with proper polymerization methods, such as a bulk polymerization, solution polymerization, a precipitation polymerization, an emulsion polymerization, a suspension polymerization, and a massive-suspension polymerization. Moreover, although the alkali fusibility resin which has the repeating unit expressed with said formula (53) can also consist of only these repeating units, as long as the generated resin is meltable to an alkali developer, it can also have other repeating units further. Such alkali fusibility resin can be manufactured by carrying out the polycondensation (\*\*) of one or more sorts of phenols corresponding to the repeating unit expressed with a formula (53), and one or more sorts of aldehydes with the polycondensation component which can form other repeating units by the case under existence of an acid catalyst and in a water medium or the mixed medium of water and a hydrophilic solvent. Here, as said phenols, o-cresol, p-cresol, 2, 3-xyleneol, 2, 4-xyleneol, 2, 5-xyleneol, 3, 4-xyleneol, 3,5-xyleneol, 2 and 3, a 5-trimethyl phenol, 3 and 4, a 5-trimethyl phenol, etc. can be mentioned, and formaldehyde, a trioxane, a paraformaldehyde, a benzaldehyde, an acetaldehyde, a propyl aldehyde, phenylacetaldehyde, etc. can be mentioned as said aldehydes, respectively, for example. Although the class of repeating unit besides the above contained by the case cannot generally prescribe the content of the repeating unit expressed with formula [ in alkali fusibility resin ] (50) - (53), it is 20 - 100-mol % preferably [ it is desirable and ] to 10 - 100-mol % and a pan. Although Mw of alkali fusibility resin changes according to the property of a request of a radiation-sensitive resin constituent, they are 3,000-100,000 preferably [ it is desirable and ] to 1,000-150,000, and a pan. Alkali fusibility resin can also be used as a hydrogenation object, when it has a repeating unit containing a carbon-carbon unsaturated bond which is expressed with a formula (50), (53), etc. the carbon-carbon unsaturated bond by which the rate of hydrogenation in this case is contained in the repeating unit expressed with a formula (50), (53), etc. — usually — it is 40% or less still more preferably 50% or less preferably 70% or less. When the rate of hydrogenation exceeds 70%, there is a possibility that the development property by the alkali developer of alkali fusibility resin may fall. In the 1st invention and the 2nd invention, alkali fusibility resin is independent, or two or more sorts can be mixed and used for it.

[0090] As a dissolution control agent used in dissolution control agent, next component [ of the 1st invention ] (C) (\*\*), the compound which introduced one or more sorts of substituents (henceforth an "acid dissociation nature substituent") which can be dissociated under existence of an acid can be mentioned, for example to acid functional groups, such as a phenolic hydroxyl group and a carboxyl group. The thing same as such an acid dissociation nature substituent as acid dissociation nature machines, such as the permutation methyl group stated, for example by the term of said acid dissociation nature machine content resin, 1-permutation ethyl group, a silyl radical, 1-branching alkyl group, a gel mill radical, an alkoxy carbonyl group, an acyl group, and a ring type acid dissociation nature machine, can be mentioned. Although a low molecular weight compound or a high molecular compound is sufficient as a dissolution control agent, it can mention the compound expressed with following formula (54) - (59) as an example of a low molecular weight compound.

[0091]

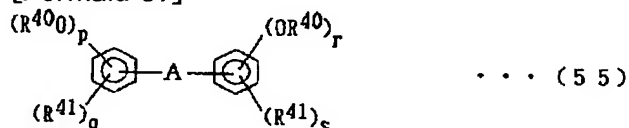
[Formula 56]



[0092] In [type (54) R40 A permutation methyl group, 1-permutation ethyl group, 1-branching alkyl group, a silyl radical, a germyl radical, an alkoxy carbonyl group, R40 which shows an acyl group or a ring type acid dissociation nature machine, and exists It may be the same to mutual or you may differ in it. R41 The alkyl group, phenyl group, or naphthyl group of carbon numbers 1-4 is shown, R41 existing [ two or more ] may be the same to mutual, or you may differ, and p is one or more integers, q is zero or more integers, and it is  $p+q \leq 6$ . ]

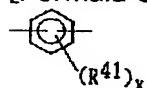
[0093]

[Formula 57]



[0094] In [type (55), R40 and R41 are synonymous with a formula (54), and A is single bond, -S-, -O-, -CO-, -COO-, -SO-, -SO2-, -C(R42) (R43)-, or [0095].

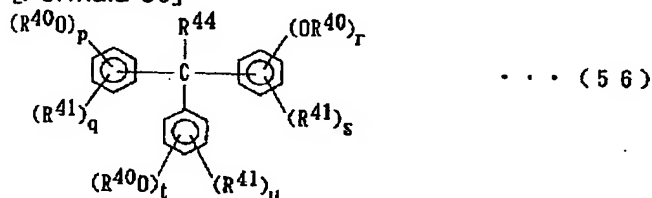
[Formula 58]



[0096] (— however, R41 is the same as the above, and x is the integer of 0-4.) — being shown — R42 And R43 It may be the same to mutual, or you may differ in it, and a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-6, the acyl group of carbon numbers 2-11, a phenyl group, or a naphthyl group is shown, and p, q, r, and s are zero or more integers, respectively, and are  $p+q \leq 5$ ,  $r+s \leq 5$ , and  $p+r \geq 1$ . ]

[0097]

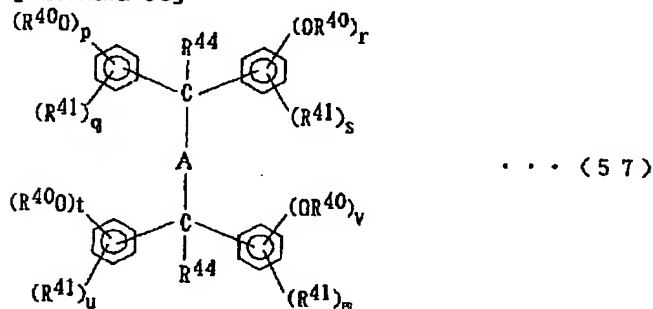
[Formula 59]



[0098] In [type (56), R40 and R41 are synonymous with a formula (54), R44 shows the alkyl group or phenyl group of a hydrogen atom and carbon numbers 1-4, and p, q, r, s, t, and u are zero or more integers, respectively, and are  $p+q \leq 5$ ,  $r+s \leq 5$ ,  $t+u \leq 5$ , and  $p+r+t \geq 1$ . ]

[0099]

[Formula 60]

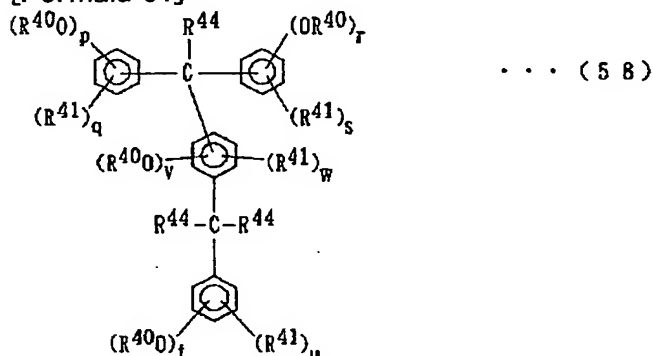


[0100] In [type (57), R40 and R41 are synonymous with a formula (54). It is synonymous with a

formula (55) and A is R44. R44 which is synonymous with a formula (56) and exists It may be the same to mutual, or you may differ in it, and p, q, r, s, t, u, v, and w are zero or more integers, respectively.  $p+q \leq 5$ ,  $r+s \leq 5$ ,  $t+u \leq 5$ ,  $v+w \leq 5$ , and  $p+r+t+v \geq 1$ . ]

[0101]

[Formula 61]



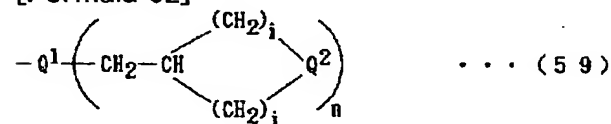
[0102] In [type (58), R40 and R41 may be synonymous with a formula (54), R44 may be synonymous with a formula (56), and R44 existing [ two or more ] may be the same to mutual, or you may differ, and p, q, r, s, t, u, v, and w are zero or more integers, respectively, and are  $p+q \leq 5$ ,  $r+s \leq 5$ ,  $t+u \leq 5$ ,  $v+w \leq 4$ , and  $p+r+t+v \geq 1$ .

Moreover, as a dissolution control agent of a macromolecule, the acid dissociation nature machine content resin mentioned above can be used. In the positive type radiation-sensitive resin constituent of the 1st invention, about a low molecular weight compound and each high molecular compound (namely, acid dissociation nature machine content resin), a dissolution control agent can be independent, can mix and use two or more sorts, and can also use together a low molecular weight compound and a high molecular compound.

[0103] The (E) cross linking agent used in the 2nd invention of a cross linking agent is the compound which can construct a bridge in alkali fusibility resin under existence of an acid, for example, the acid produced by exposure. The compound which has one or more sorts of substituents (henceforth a "cross-linking substituent") which have crosslinking reaction nature with alkali fusibility resin, for example as such a cross linking agent can be mentioned. As said cross-linking substituent, the radical expressed with following type (59) - (63), for example can be mentioned.

[0104]

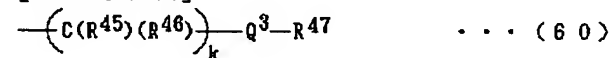
[Formula 62]



[0105] In [type (59), n is 1 or 2. Q1 the time of  $n=1$  — single bond,  $-O-$ ,  $-S-$ , and  $-COO-$  or — or  $-NH-$  is shown — or the time of  $n=2$  — a trivalent nitrogen atom — being shown — Q2  $-O-$  Or  $-S-$  being shown — i The integer of 0-3, and j It is the integer of 1-3 and is  $i+j=1-4$ . ]

[0106]

[Formula 63]



[0107] In [type (60), Q3 shows  $-O-$ ,  $-COO-$ , or  $-CO-$ , R45 and R46 may be the same to mutual, or you may differ, a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-4 is shown, R47 shows the alkyl group of carbon numbers 1-5, the aryl group of carbon numbers 6-12, or the aralkyl radical of carbon numbers 7-14, and k is one or more integers. ]

[0108]

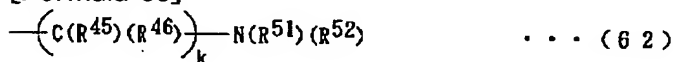
[Formula 64]



[0109] In [type (61), R48, R49, and R50 may be the same to mutual, or may differ from each other, and show a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-4. ]

[0110]

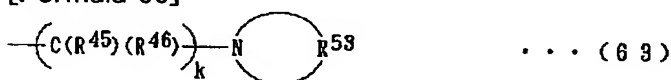
[Formula 65]



[0111] In [type (62), R45 and R46 may be synonymous with a formula (60), and R51 and R52 may be the same to mutual, or you may differ, the ARUKI roll radical of carbon numbers 1-5 is shown, and k is one or more integers. ]

[0112]

[Formula 66]



[0113] In [type (63), R45 and R46 are synonymous with a formula (60), R53 has the hetero atom of either an oxygen atom, a sulfur atom or a nitrogen atom, the divalent organic radical which forms 3 - 8 membered-ring is shown, and k is one or more integers.

As an example of such a cross-linking substituent, a glycidyl ether radical, a glycidyl ester group, the glycidyl amino group, a methoxymethyl radical, an ethoxy methyl group, a benzyloxymethyl radical, a dimethyl aminomethyl radical, a diethyl aminomethyl radical, a dimethylol aminomethyl radical, a jetty roll aminomethyl radical, a morpholino methyl group, an acetoxymethyl group, a benzoyloxy methyl group, a formyl group, an acetyl group, a vinyl group, an isopropenyl radical, etc. can be mentioned. As a compound which has a cross-linking substituent, for example The bisphenol A system epoxy compound, A bisphenol F system epoxy compound, a bisphenol S system epoxy compound, A novolak resin system epoxy compound, a resol resin system epoxy compound, The Pori (hydroxystyrene) system epoxy compound, a methylol radical content melamine compound, A methylol radical content benzoguanamine compound, a methylol radical content urea compound, A methylol radical content phenolic compound, an alkoxyalkyl group content melamine compound, An alkoxyalkyl group content benzoguanamine compound, an alkoxyalkyl group content urea compound, An alkoxyalkyl group content phenolic compound, carboxymethyl radical content melamine resin, Carboxymethyl radical content benzoguanamine resin, a carboxymethyl radical content urea-resin, Carboxymethyl radical content phenol resin, a carboxymethyl radical content melamine compound, a carboxymethyl radical content benzoguanamine compound, a carboxymethyl radical content urea compound, a carboxymethyl radical content phenolic compound, etc. can be mentioned. A methylol radical content phenolic compound, a methoxymethyl radical content melamine compound, a methoxymethyl radical content phenolic compound, and an acetoxymethyl group content phenolic compound are hexamethoxy methyl melamines etc. desirable still more preferably among the compounds which have these cross-linking substituents at a methoxymethyl radical content melamine compound and a concrete target. The methoxymethyl radical content melamine compound is marketed by trade names, such as CYMEL300, CYMEL301, CYMEL303, and CYMEL305 (the Mitsui Cyanamid make). As a cross linking agent, further, said cross-linking substituent can be introduced into the acid functional group in alkali fusibility resin, and the compound which gave the property as a cross linking agent can also be used suitably. although the rate of installation of the cross-linking functional group in that case cannot generally be \*\*\*\*\*ed according to the class of a cross-linking functional group or alkali fusibility resin — all the acid functional groups in alkali fusibility resin — receiving — usually — 5-60-mol % — desirable — 10-50-mol % — it is 15-40-mol % still more preferably. When there is an inclination for the rate of installation of a cross-linking functional group to become easy to cause decline in a remaining rate of membrane, meandering of a pattern, swelling, etc. less than [ 5 mol % ] and 60-mol % is exceeded, there is an inclination for development nature to get worse. In the 2nd invention, a cross linking agent is independent,



or can mix and use two or more sorts.

[0114] Although the blending ratio of coal of each component which constitutes the positive type radiation-sensitive resin constituent of the 1st invention and the negative-mold radiation-sensitive resin constituent of the 2nd invention changes according to the property of a request of a resist, the desirable blending ratio of coal is as follows. first, the positive type radiation-sensitive resin constituent of the 1st invention — setting — the loadings of a nitrogen-containing basicity compound — per acid dissociation nature machine content resin or alkali fusibility resin 100 weight section — usually — 0.001 – 50 weight section — desirable — 0.01 – 20 weight section — it is 0.1 – 15 weight section especially preferably. When there is an inclination for the fluctuation depressor effect of line breadth when the time amount from exposure to PEB changes, and the distortion depressor effect of a pattern configuration to fall under in the 0.001 weight section and the loadings of a nitrogen-containing basicity compound exceed 50 weight sections, there is an inclination which becomes easy to cause degradation of the spreading nature of a resist or a pattern configuration. moreover, the loadings of an acid formation agent — per acid dissociation nature machine content resin or alkali fusibility resin 100 weight section — usually — 0.1 – 70 weight section — desirable — 0.5 – 50 weight section — it is 0.5 – 20 weight section especially preferably. When the amount of the acid formed of exposure decreases under in the 0.1 weight section, and there is an inclination which becomes that it is hard to make the chemical change by the acid catalyst occur effectively and the loadings of an acid formation agent exceed 70 weight sections, there is an inclination Society for Cutting Up Men becomes easy to produce at the time of development. furthermore, the loadings of a dissolution control agent — per alkali fusibility resin 100 weight section — usually — the 5 – 150 weight section — desirable — the 5 – 100 weight section — it is 5 – 50 weight section especially preferably. When there is an inclination for the loadings of a dissolution control agent to become easy to cause decline in a remaining rate of membrane, the swelling of a pattern, etc. under in 5 weight sections and the 150 weight sections are exceeded, there is an inclination which becomes easy to cause the fall of a film surface dry area or film reinforcement. When the blending ratio of coal of each component in the 1st invention is shown more concretely, preferably [1-1] The nitrogen-containing basicity compound 0.001 – 50 weight sections, the acid formation agent 0.1 – 70 weight sections, And the acid dissociation nature machine content resin 100 weight section, or [1-2] nitrogen-containing basicity compound 0.001 – 50 weight sections, They are the acid formation agent 0.1 – 70 weight sections, the alkali fusibility resin 100 weight section, and the dissolution control agent 5 – the 150 weight sections. Still more preferably [1-3] The nitrogen-containing basicity compound 0.01 – 20 weight sections, the acid formation agent 0.5 – 50 weight sections, And the acid dissociation nature machine content resin 100 weight section, or [1-4] nitrogen-containing basicity compound 0.01 – 20 weight sections, They are the acid formation agent 0.5 – 50 weight sections, the alkali fusibility resin 100 weight section, and the dissolution control agent 5 – the 100 weight sections. Preferably especially [1-5] The nitrogen-containing basicity compound 0.1 – 15 weight sections, the acid formation agent 0.5 – 20 weight sections, And they are the acid dissociation nature machine content resin 100 weight section or [1-6] nitrogen-containing basicity compound 0.1 – 15 weight sections, the acid formation agent 0.5 – 20 weight sections, the alkali fusibility resin 100 weight section, and the dissolution control agent 5 – 50 weight sections.

[0115] next, the negative-mold radiation-sensitive resin constituent of the 2nd invention — setting — the loadings of a nitrogen-containing basicity compound — per alkali fusibility resin 100 weight section — usually — 0.001 – 50 weight section — desirable — 0.01 – 20 weight section — it is 0.1 – 15 weight section especially preferably. When there is an inclination for the fluctuation depressor effect of line breadth when the time amount from exposure to PEB changes, and the distortion depressor effect of a pattern configuration to fall under in the 0.001 weight section and the loadings of a nitrogen-containing basicity compound exceed 50 weight sections, there is an inclination which becomes easy to cause degradation of the spreading nature of a resist or a pattern configuration. moreover, the loadings of an acid formation agent – per alkali fusibility resin 100 weight section — usually — 0.1 – 70 weight section — desirable – 0.5 – 50 weight section — it is 0.5 – 20 weight section especially preferably. When the amount

of the acid formed of exposure decreases under in the 0.1 weight section, and there is an inclination which becomes that it is hard to make the chemical change by the acid catalyst occur effectively and the loadings of an acid formation agent exceed 70 weight sections, there is an inclination Society for Cutting Up Men becomes easy to produce at the time of development. furthermore, the loadings of a cross linking agent — per alkali fusibility resin 100 weight section — usually — 5 – 95 weight section — desirable — 15 – 85 weight section — it is 20 – 75 weight section especially preferably. When there is an inclination for the loadings of a cross linking agent to become easy to cause decline in a remaining rate of membrane, meandering of a pattern, swelling, etc. under in 5 weight sections and 95 weight sections are exceeded, there is an inclination for development nature to fall. When the blending ratio of coal of each component in the 2nd invention is shown more concretely, preferably [2-1] They are the nitrogen-containing basicity compound 0.001 – 50 weight sections, the acid formation agent 0.1 – 70 weight sections, the alkali fusibility resin 100 weight section, and a cross linking agent 5 – 95 weight sections. Still more preferably [2-2] They are the nitrogen-containing basicity compound 0.01 – 20 weight sections, the acid formation agent 0.5 – 50 weight sections, the alkali fusibility resin 100 weight section, and a cross linking agent 15 – 85 weight sections. Preferably especially [2-3] They are the nitrogen-containing basicity compound 0.1 – 15 weight sections, the acid formation agent 0.5 – 20 weight sections, the alkali fusibility resin 100 weight section, and a cross linking agent 20 – 75 weight sections.

[0116] Various additives, such as an acid diffusion control agent, a surfactant, and a sensitizer, can be blended with the positive type radiation-sensitive resin constituent of the 1st invention, and the negative-mold radiation-sensitive resin constituent of the 2nd invention if needed. Said acid diffusion control agent is the purpose which controls by exposure the diffusion phenomenon in the inside of the resist coat of the acid formed from the acid formation agent, and controls the chemical reaction in an unexposed field which is not desirable, and is a component blended with a resin constituent. By using this acid diffusion control agent, the dimension fidelity to eaves generating in the configuration, especially the management of a pattern of the pattern formed and a mask dimension etc. is further improvable. As an acid diffusion control agent, after the exposure of those other than the nitrogen-containing basicity compound of this invention or heating can use suitably the nitride which can hold basicity, for example. As an example of such a nitride, ammonia, a trimethylamine, Triethylamine, tripropylamine, tributylamine, an aniline, N-methylaniline, N,N-dimethylaniline, 2-methylaniline, 3-methylaniline, 4-methylaniline, 4-nitroaniline, 1-naphthylamine, 2-naphthylamine, a diphenylamine, ethylenediamine, a tetramethylenediamine, A hexamethylenediamine, a pyrrolidone, a piperidine, an imidazole, 4-methyl imidazole, 4-methyl-2-phenylimidazole, Thiabendazole, a pyridine, 2-methylpyridine, 4-ethyl pyridine, A 1-methyl-4-phenyl pyridine, 2-(1-ethyl propyl) pyridine, Nicotinamide, dibenzoyl thiamine, 4 butanoic-acid L'vov Ramin, 4, and 4'-diamino diphenylmethane, A - diamino diphenyl ether, and 4 and 4' 4, 4'-diamino benzophenone, 4 and 4'-diamino diphenylamine, 2, and 2-screw (4-aminophenyl) propane, A 2-(3-aminophenyl)-2-(4-aminophenyl) propane, A 2-(4-aminophenyl)-2-(3-hydroxyphenyl) propane, A 2-(4-aminophenyl)-2-(4-hydroxyphenyl) propane, 1, 4-screw [1-(4-aminophenyl)-1-methylethyl] benzene, 1, 3-screw [1-(4-aminophenyl)-1-methylethyl] benzene, Succinic-acid dimethyl-1-(2-hydroxyethyl)-4-hydroxy - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine polycondensation object, Pori — [[6-(1, 1, 3, and 3-tetramethylbutyl) imino-1,3,5-triazine -2 and 4-diyl] and [(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-PIPERI diyl) imino] hexamethylene [(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-PIPERI diyl) imino one]] — A 2-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxybenzyl)-2-n-butyl malonic-acid screw (1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-4-PIPERI diyl) etc. can be mentioned. 4 and 4'-diamino diphenyl ether, nicotinamide, etc. are especially desirable among these acid diffusion control agents. Said acid diffusion control agent is independent, or can mix and use two or more sorts. Although the loadings of an acid diffusion control agent change according to combination with the class, a nitrogen-containing basicity compound, and/or an acid formation agent etc., they are usually below 5 weight sections preferably below 10 weight sections per all resinous principle 100 weight sections in a resin constituent. When the loadings of an acid diffusion control agent exceed 10 weight sections, there is an inclination for the development nature of sensibility or the exposure section to fall. Said surfactant shows the

operation which improves the spreading nature of a radiation-sensitive resin constituent, striae SHON, development nature, etc. As such a surface active agent, although either an anion system, a cation system the Nonion system or both sexes can be used, a desirable surface active agent is the Nonion system surface active agent. As an example of the Nonion system surface active agent, it is a following trade name besides being polyoxyethylene high-class alkyl ether, polyoxyethylene high-class alkylphenyl ether, and higher-fatty-acid diester of a polyethylene glycol, and each series, such as KP (Shin-Etsu Chemical make), the poly flow (product made from the Kyoeisha fats-and-oils chemical industry), EFUTOPPU (product made from TOKEMU products), a megger fuck (Dainippon Ink & Chemicals make), Fluorad (Sumitomo 3M make), the Asahi guard, and Sir chlorofluocarbon (Asahi Glass make), can be mentioned. These surfactants are independent, or two or more sorts can be mixed and used for them. The loadings of a surfactant are usually below 2 weight sections as an active principle of per all resinous principle 100 weight sections in a resin constituent, and a surfactant. Said sensitizer absorbs the energy of a radiation, transmits the energy to a nitrogen-containing basicity compound and/or an acid formation agent, shows the operation which increases the amount of generation of an acid by that cause, and has the effectiveness of raising the sensibility over which only a radiation-sensitive resin constituent is covered. When the desirable example of the sensitizer used is given, there are an acetone, benzene, acetophenones, benzophenones, naphthalene, a biacetyl, eosine, a rose bengal, pyrenes, anthracene, and phenothiazins. These sensitizers are independent, or two or more sorts can be mixed and used for them. The loadings of a sensitizer are usually below 30 weight sections preferably below 50 weight sections per all resinous principle 100 weight sections in a resin constituent. Moreover, an adhesive property with a substrate is improvable by blending a color or a pigment by making the latent image of the exposure section visualize, and being able to ease the effect of the halation at the time of exposure, and blending an adhesion assistant. Furthermore, as other additives, an antihalation agent, a preservation stabilizer, a defoaming agent, a configuration amelioration agent, etc. can specifically mention a 4-hydroxy-4'-methyl chalcone etc.

[0117] On the occasion of the use, as for the positive type radiation-sensitive resin constituent of the 1st invention, and the negative-mold radiation-sensitive resin constituent of the 2nd invention, solid content concentration is prepared as a constituent solution by filtering with the filter of about 0.2 micrometers of apertures, after dissolving in a solvent so that it may become 5 - 50 % of the weight. As said solvent, for example Ether, ester, and ether ester Ketones, ketone ester, amides, amide ester, lactams, lactone, and hydrocarbons (halogenation) can be mentioned. More specifically For example, ethylene glycol monoalkyl ether, diethylene-glycol dialkyl ether, Propylene glycol monoalkyl ether, propylene glycol dialkyl ether, Acetic ester, hydroxyacetic acid ester, lactate, and ethylene glycol monoalkyl ether acetate Propylene glycol monoalkyl ether acetate and alkoxy acetic ester Ring type ketones, acetoacetic ester, and pyruvic-acid ester (\*\*). Propionic-acid ester, N, and N-dialkyl formamides, N, and N-dialkyl acetamides, N-alkyl pyrrolidones, gamma-lactone, aliphatic hydrocarbon (halogenation), and aromatic hydrocarbon (halogenation) can be mentioned. As an example of said solvent, ethylene glycol monomethyl ether, Ethylene glycol monoethyl ether, the ethylene glycol monopropyl ether, Ethylene glycol monobutyl ether, diethylene-glycol wood ether, Diethylene-glycol diethylether, diethylene-glycol dipropyl ether, Diethylene-glycol dibutyl ether, methyl-cellosolve acetate, Ethylcellosolve acetate, propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, Propylene glycol monoethyl ether acetate, propylene glycol monopropylether acetate, Isopropenyl acetate, isopropenyl propionate, toluene, A xylene, a methyl ethyl ketone, a cyclohexanone, 2-heptanone, 3-heptanone, 4-heptanone, 2-hydroxy ethyl propionate, 2-hydroxy-2-methyl ethyl propionate, ethoxy ethyl acetate, Hydroxyacetic acid ethyl, 2-hydroxy-3-methyl methyl butyrate, 3-methoxy butyl acetate, 3-methyl-3-methoxy butyl acetate, 3-methyl-3-methoxy butyl propionate, 3-methyl-3-methoxybutyl butyrate, ethyl acetate, propyl acetate, Butyl acetate, methyl acetoacetate, an ethyl acetoacetate, 3-methoxy methyl propionate, 3-methoxy ethyl propionate, 3-ethoxy methyl propionate, 3-ethoxy ethyl propionate, N-methyl pyrrolidone, N.N-dimethylformamide, N.N-dimethylacetamide, etc. are mentioned. Lactate, propylene glycol monoalkyl ether acetate, and propionic-acid ester are desirable among these solvents. Said solvent is independent, or it is

used for it for two or more sorts, mixing. Furthermore to said solvent, one or more sorts of high boilers, such as benzyl ethyl ether, dihexyl ether, the diethylene-glycol monomethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether, acetonylacetone, an isophorone, a caproic acid, a caprylic acid, 1-octanol, 1-nonanol, benzyl alcohol, benzyl acetate, ethyl benzoate, oxalic acid diethyl, a diethyl maleate, gamma-butyrolactone, ethylene carbonate, propylene carbonate, and a phenyl cellosolve acetate, can also be added if needed.

[0118] In case a resist pattern is formed from the positive type radiation-sensitive resin constituent of the 1st invention, and the negative-mold radiation-sensitive resin constituent of the 2nd invention, by applying the constituent solution prepared as mentioned above on substrates, such as a silicon wafer and a wafer covered with aluminum, with means, such as rotation spreading, flow casting spreading, and roll coating, the resist film is formed and it exposes on this resist film through a predetermined mask pattern. Although the radiation which can be used in that case has desirable far ultraviolet rays, such as a bright line spectrum (wavelength of 254nm) of a mercury-vapor lamp, a KrF excimer laser (wavelength of 248nm), and an ArF excimer laser (wavelength of 193nm), charged-particle lines, such as X-rays, such as a synchrotron radiation line, and an electron ray, etc. can also be used for it according to the class of a nitrogen-containing basicity compound and/or acid formation agent. Moreover, exposure conditions, such as a dose, are suitably selected according to the combination presentation of a resin constituent, the class of additive, etc. After exposure, in order to raise the sensibility to which only a resist is applied, it is desirable to perform PEB. Although the heating condition changes according to the combination presentation of the positive type radiation-sensitive resin constituent of the 1st invention, and the negative-mold radiation-sensitive resin constituent of the 2nd invention, the class of additive, etc., it is usually 50-150 degrees C preferably 30-200 degrees C. Then, a predetermined resist pattern is made to form by developing negatives with an alkali developer. As an alkali developer, for example An alkali-metal hydroxide, aqueous ammonia, Alkylamines, alkanolamines, heterocyclic amine, and tetra-alkylammonium hydroxide The alkaline water solution which usually dissolved alkaline compounds, such as choline, 1, 8-diazabicyclo-[5, 4, 0]-7-undecene, 1, and 5-diazabicyclo-[4, 3, 0]-5-nonene, one to 10% of the weight so that it might become 2 - 5% of the weight of concentration preferably is used. Especially a desirable alkali developer is a water solution of tetra-alkylammonium hydroxide. Said alkaline compound is independent, or two or more sorts can be mixed and used for it. Moreover, optimum dose addition of water-soluble organic solvents, surfactants, etc., such as a methanol and ethanol, can also be carried out at the developer which consists of said alkaline water solution. In addition, in using the developer which consists of an alkaline water solution in this way, generally it rinses after development.

[0119]

[Example] Although an example and the example of a comparison are given below and this invention is explained still more concretely, this invention is not restrained at all by these examples, unless the summary is exceeded. Measurement of Mw in an example and the example of a comparison, formation of a resist pattern, and evaluation of a resist were carried out by the following approaches.

It measured using the GPC column (G2000HXL:2 G3000HXL:1 \*\* [ G4000HXL:1 ]) by measurement TOSOH CORP. of Mw with the gel permeation chromatography which makes mono dispersion polystyrene a criterion on flow rate a part for /and the elution solvent tetrahydrofuran of 1.0ml, and analysis conditions with a column temperature [ C ] of 40 degrees.

After carrying out rotation spreading of the formation class product solution of a resist pattern on a silicon wafer with a diameter of 6 inches, preliminary baking was performed for 2 minutes at 100 degrees C, and the resist film of 1 micrometer of thickness was formed. To this resist film, it is made in ADOMONSA Jens. Using KrF excimer laser irradiation equipment (trade name MBK-400 TL-N), through the mask pattern, light exposure was changed and the excimer laser with a wavelength of 248 micrometers was exposed. After exposure, immediately, after performing for [ PEB ] 2 minutes at 110 degrees C, negatives were developed for 60 seconds at 23 degrees C 2.38% of the weight, using a tetramethyl AMMONIU hydroxide water solution as a developer, and it washed for 30 seconds with water, and it dried and, subsequently the resist pattern was

formed.

After exposing according to the formation approach of the stability aforementioned resist pattern for PED with the optimal light exposure which forms 0.5-micrometer Rhine - and - tooth-space pattern in the line breadth of 1 to 1, the resist film was left in the clean room for 2 hours, subsequently, according to the formation approach of said resist pattern, after [ exposure ] baking, development, washing, and desiccation were performed, and the resist pattern was formed. At this time, it computed in the following formula, and the stability over PED made good extent (%) of the gap from the design dimension of the actual size of a resist pattern, so that that value was small.

(Design dimension-actual size) The resist pattern formed by the approach of indicating in the following example was observed with the scanning electron microscope using configuration each resin constituent of x100-/design dimension pattern configuration and the management of a pattern. About the pattern configuration, it evaluated based on the cross-section configuration shown in drawing 1, the pattern configuration made the case of (b) good, and the pattern configuration made the defect the case where it was (b). Moreover, about the configuration of the management of a pattern, it evaluated based on eaves-like extent and existence of generating of the defect-of-shape section in the management of a pattern.

[0120] In the water solution which dissolved example of synthetic composition 1 diphenyliodonium chloride 2g of a nitrogen-containing basicity compound in 400g of water, the water solution which dissolved 1g of 3-pyridine sulfonic acids in 50g of water was added under stirring. Subsequently, it filters, after stirring for 3 hours, and it is diphenyliodonium quantitatively. 3-pyridine sulfonate was obtained. Let this compound be a nitrogen-containing basicity compound (A).

In the water solution which dissolved synthetic example 2 benzyl-4-hydroxyphenyl-methyl sulfonium chloride 25g in 700g of water, the water solution which dissolved p-diphenyl aminosulfonic acid sodium 25.5g in 200g of water was added under stirring. Subsequently, after cooling radiationally for 24 hours, the precipitation which deposited was filtered and 400g of water washed 3 times. The post precipitation is dried under 40-degree-C reduced pressure, and it is benzyl-4-hydroxyphenyl-methyl sulfonium quantitatively. p-diphenylamino sulfonate was obtained. Let this compound be a nitrogen-containing basicity compound (B).

In the water solution which dissolved synthetic example 3 diphenyliodonium chloride 2g in 400g of water, the water solution which dissolved 1.89g of 8-anilinonaphthalene sulfonic acids in 200g of water was added under stirring. Subsequently, it filters, after stirring for 5 hours, and it is diphenyliodonium quantitatively. 8-anilinonaphthalene sulfonate was obtained. Let this compound be a nitrogen-containing basicity compound (C).

In the water solution which dissolved synthetic example 4o-nitrobenzyl alcoholic 5g and 8-quinoline sulfonyl chloride 9g in 100g of ethyl acetate, triethylamine 4g was added under stirring. Subsequently, the triethylamine hydrochloride which deposited after stirring for 1 hour is filtered, 400g of water washes 3 times, a solvent is distilled out of a solution after that, and it is o-nitrobenzyl quantitatively. 8-quinoline sulfonate was obtained. Let this compound be a nitrogen-containing basicity compound (D).

[0121] Bromoacetic acid t-butyl 9.7g and 7.6g of potassium carbonate are added, and it was made to react for 8 hours, after dissolving example of synthetic composition 5 Pori (hydroxystyrene) 24g of acid dissociation nature machine content resin in 96ml of acetones, flowing back under stirring. After it added 100ml of ethyl acetate in the reaction solution after reaction termination and the acetic-acid water solution washed 5% of the weight, the solvent was distilled off, the generated resin was made to reprecipitate after remelting to an acetone, it dried within the 50-degree C vacuum dryer overnight, and acid dissociation nature machine content resin was obtained. Mw was 12000 and the obtained resin was what has the structure where 23% of the hydrogen atom of a phenolic hydroxyl group was permuted by the t-butoxy carbonylmethyl radical, as a result of NMR measurement. Let this resin be resin (I - a).

After dissolving synthetic example 6 Pori (hydroxystyrene) 30g in 200ml of tetrahydrofurans, triethylamine 6.5g is added, and G t-butyl carbonate 20g was added and it was made to react at 0 degree C under stirring for 6 hours. The reaction solution was underwater dropped after

reaction termination, depositing resin was dried within the 50-degree C vacuum dryer overnight, and acid dissociation nature machine content resin was obtained. Mw was 7000 and the obtained resin was what has the structure where 25% of the hydrogen atom of a phenolic hydroxyl group was permuted by the t-butoxycarbonyl group, as a result of NMR measurement. Let this resin be resin (I - b).

Like the approach indicated by the example 1 of synthetic example 7 JP,5-113667,A, the vinyl phenol of the weight ratio 6:4 and acrylic-acid t-butyl were copolymerized, and acid dissociation nature machine content resin was obtained. Mw of the obtained resin was 22000. Let this resin be resin (I - c).

[0122] Microfiltration of the solution which consists of each component shown in one to examples 1-6 and example of comparison 4 table 1 was carried out with the membrane filter of 0.2 micrometers of apertures, the foreign matter was removed, and the class product solution was prepared. After carrying out rotation spreading of this constituent solution on a silicon wafer, preliminary baking for 2 minutes was performed at 100 degrees C, and the resist film was formed. After exposing through a mask pattern on this resist film, for [ PEB ] 2 minutes was performed at 110 degrees C. Subsequently, after developing negatives for 1 minute with a developer, water washed for 30 seconds and the resist pattern was obtained. The evaluation result of each example and each example of a comparison is shown in Table 1.

[0123]

[Table 1]

表 1

		酸形成剤 (部)	含窒素塩基性 化合物 (部)	他の成分	PEDに対す る安定性	パターン 形状	パターン上 層部の形状
実 施 例	1	① (5)	A (2.5)	④ (*1)	良好(2%以下)	良好(イ)	良 好
	2	② (5)	B (5)	⑤	良好(2%以下)	良好(イ)	底 小
	3	③ (5)	C (3)	⑥ (*4)	良好(1%以下)	良好(イ)	良 好
	4	① (5)	B (5)	⑦	良好(1%以下)	良好(イ)	良 好
	5	② (5)	C (1)	⑤ (*3)	良好(4%以下)	良好(イ)	良 好
	6	③ (5)	D (0.5)	⑦	良好(5%以下)	良好(イ)	底 小
比 較 例	1	① (5)	—	④ (*2)	10%変化	良好(イ)	良 好
	2	② (5)	—	⑤	10%変化	不良(ロ)	底 大
	3	③ (5)	—	⑥	—	パターン できず	—
	4	① (5)	—	⑦	—	パターン できず	—

**酸形成剤**

①：トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート。

②：ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート。

③：ジフェニルヨードニウムp-トルエンスルホネート。

**他の成分**④(\*1)：樹脂(イ-a) 100部、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル 0.5部、  
EL 500部。(\*2)：樹脂(イ-a) 100部、ニコチン酸アミド 0.5部、  
EL 500部。

⑤ —：樹脂(イ-b) 100部、MMP 500部。

(\*3)：樹脂(イ-b) 100部、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル 0.5部、  
MMP 500部。

⑥ —：樹脂(イ-c) 100部、EL/EEP(=7/3) 600部。

(\*4)：樹脂(イ-c) 100部、4-ヒドロキシ-4'-メチルカルコン 0.5部、  
EL/EEP(=7/3) 600部。⑦ —：ポリ(ヒドロキシスチレン) (Mw=12000)100部、  
ヘキサメトキシメチルメラミン20部、  
L1-ビス(4-クロロフェニル)-2,2,2-トリクロロエタン 5部、  
PGMEA 620部。

但し、EL：2-ヒドロキシプロピオン酸エチル。

MMP：3-メトキシプロピオン酸メチル。

EEP：2-エトキシプロピオン酸エチル。

PGMEA：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート。

[0124]

[Effect of the Invention] Both the positive type radiation-sensitive resin constituent of this invention and especially a negative-mold radiation-sensitive resin constituent are excellent in the pattern configuration while they are excellent in the stability over PED. And these radiation-sensitive resin constituents are applicable to various kinds of radiations like far ultraviolet rays, an X-ray, and a charged-particle line. Therefore, the positive type radiation-sensitive resin constituent of this invention and especially the negative-mold radiation-sensitive resin constituent are very useful as a resist for semiconductor device manufacture expected that detailed-ization will advance increasingly from now on.

[Translation done.]



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**